

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 8 月 5 日 (05.08.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/065429 A1

(51) 国際特許分類: C08F 4/658, 10/00, 297/08

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/000524

(22) 国際出願日: 2003 年 1 月 22 日 (22.01.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光石油化学株式会社 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒130-0015 東京都墨田区横綱一丁目 6 番 1 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 薮ノ内 伸浩 (YABUNOUCHI, Nobuhiro) [JP/JP]; 〒299-0107 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1 Chiba (JP). 貞嶋 孝典

(SADASHIMA, Takanori) [JP/JP]; 〒299-0107 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1 Chiba (JP).

(74) 代理人: 渡辺 喜平 (WATANABE, Kihei); 〒101-0041 東京都千代田区神田須田町一丁目 2 6 番 芝信神田ビル 3 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: CATALYSTS FOR POLYMERIZING OLEFINS AND PROCESS FOR PRODUCING OLEFIN POLYMER

(54) 発明の名称: オレフィン重合用触媒及びオレフィン重合体の製造方法

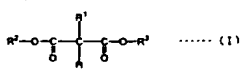
A [A] 固体触媒成分

B (i) ハロゲン含有 Ti 化合物

C (ii) アルコキシ含有 Mg 化合物

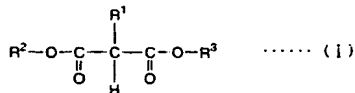
D (iii) ハロゲン含有 Si 化合物

E (iv) 電子供与性化合物

AA [— 一般式 (1) 中、R¹は炭素数 1 以上の直鎖状又は分岐状のアルキル基であり、R²及び R³は、相互に独立であり、炭素数 1〜20 の直鎖状又は分岐状のアルキル基である。]

F [B] 有機 Al 化合物

G [C] 電子供与性化合物



(57) Abstract: Solid catalyst components for polymerizing olefins obtained by reacting the following compounds (i), (ii) and (iv) or (i), (ii), (iii) and (iv): (i) a halogen-containing titanium compound; (ii) an alkoxy-containing magnesium compound obtained by reacting metallic magnesium, an alcohol and a halogen and/or a halogen-containing compound containing at least 0.0001 gram atom of a halogen atom per mol of the metallic magnesium; (iii) a halogen-containing silicon compound; and (iv) an electron donating compound represented by the following general formula (I): (I) wherein R¹ represents linear or branched alkyl having 1 or more carbon atoms; and R² and R³ independently represent each linear or branched C₁₋₂₀ alkyl.

A... [A] SOLID CATALYST COMPONENT

B... (i) HALOGEN-CONTAINING Ti COMPOUND

C... (ii) ALKOXY-CONTAINING Mg COMPOUND

D... (iii) HALOGEN-CONTAINING Si COMPOUND

E... (iv) ELECTRON DONATING COMPOUND

AA... [IN THE GENERAL FORMULA (I), R¹ REPRESENTS LINEAR OR BRANCHED ALKYL HAVING 1 OR MORE CARBON ATOMS; AND R² AND R³ INDEPENDENTLY REPRESENT EACH LINEAR OR BRANCHED C₁₋₂₀ ALKYL.]

F... [B] ORGANIC Al COMPOUND

G... [C] ELECTRON DONATING COMPOUND

H...OLEFIN POLYMER



(57) 要約:

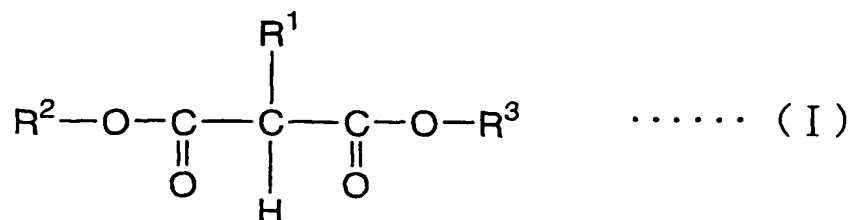
下記化合物 (i), (ii), (iv) 又は (i), (ii), (iii), (iv) を反応させて得られるオレフィン重合用固体触媒成分。

(i) ハロゲン含有チタン化合物

(ii) 金属マグネシウム、アルコール、及び前記金属マグネシウム 1 モルに対して 0.0001 グラム原子以上のハロゲン原子を含むハロゲン及び／又はハロゲン含有化合物を反応させて得られるアルコキシ基含有マグネシウム化合物

(iii) ハロゲン含有ケイ素化合物

(iv) 下記一般式 (I) で表される電子供与性化合物



[式中、 R^1 は炭素数 1 以上の直鎖状又は分岐状のアルキル基であり、 R^2 及び R^3 は、相互に独立であり、炭素数 1～20 の直鎖状又は分岐状のアルキル基である。]

明 細 書

オレフィン重合用触媒及びオレフィン重合体の製造方法

5 技術分野

本発明は、 α -オレフィンの単独重合体又は共重合体を製造するためのオレフィン重合用触媒及びオレフィン重合体の製造方法に関する。

背景技術

- 10 一般に、オレフィン重合体はチタン化合物と有機アルミニウム化合物からなるチーグラー・ナッタ触媒により重合されている。例えば、オレフィン重合体の一つであるポリプロピレンの製造では、主に、チタン、マグネシウム、塩素及び電子供与性化合物からなる固体触媒成分、助触媒成分としての有機アルミニウム化合物、及び立体規則性向上剤としてのアルコキシ基を有する有機ケイ素化合物を
- 15 含む触媒を用いることにより、アイソタクチックポリプロピレンを得ているが、現在、重合時の触媒活性の向上、オレフィン重合体の立体規則性の向上、及び安定生産のための重合体パウダー形態の改良等が図られている。

- 例えば、オレフィン重合体の粒径及び形状等のモルフォロジーを改良することを目的として、特開昭63-280707号公報では、シリカ等の無機酸化物上に
- 20 にマグネシウム化合物を担持させる方法、また、特開昭58-000811号公報では、マグネシウム化合物を一旦アルコール等の溶媒に溶解させた後、再び析出させたものを用いる方法が開示されている。

- しかし、これらの方法は、マグネシウム化合物の担持、溶解及び析出等の処理が必須となるため、工程的に極めて煩雑であり、触媒の性能や安定性に欠けると
- 25 という欠点があった。また、これらの方法は、重合時の触媒活性及びオレフィン重合体の立体規則性が十分ではないという欠点があった。

- そこで、これらの欠点を改良する手法として、特開平02-413883号公報では、金属マグネシウム、アルコール及び特定量のハロゲンの反応生成物を触媒の担体として用いる方法、また、特公平07-25822号公報では、アルコ
- 30 キシマグネシウム、ハロゲン化剤及びアルコキシチタンの反応生成物に有機酸エ

ステルを加え、さらにハロゲン化チタンを反応させて得られる固体触媒成分を含むチーグラ-ナッタ触媒を用いるオレフィン重合体の製造方法が開示されている。

しかし、これらの方法は、重合時の触媒活性及びオレフィン重合体の立体規則性
5 性が依然として十分ではなかった。

また、特開平11-269218号公報では、マグネシウム化合物及びチタン化合物を、電子供与性化合物の存在下、120℃～150℃の温度で接触させた後、100℃～150℃の温度で不活性溶媒により洗浄して得られるオレフィン重合用固体触媒成分が開示されており、重合時の触媒活性の経時的な低下の
10 抑制及びオレフィン重合体の立体規則性の向上について効果を得ている。

しかし、この触媒の重合活性は、必ずしも十分に満足できるものではなかったため、これを向上させるための改良がさらに必要であった。

このように、重合時の触媒活性、オレフィン重合体の立体規則性及びパウダー形態のすべてを向上させた触媒系は得られておらず、これらのすべてを満足できるように改良した、より高性能の触媒系が求められていた。
15

一方、プロピレンとエチレンとをランダム共重合することにより得られるプロピレン-エチレンランダム共重合体は、プロピレンの単独重合体に比べ耐衝撃性、透明性に優れ、さらに、比較的低融点となるためにヒートシール性が優れるなどの特徴を有しており、各種フィルムを使用する包装材料の分野等で幅広く利用さ
20 れている。

ところが、従来技術によるプロピレン-エチレンランダム共重合体は、その品質面で十分満足すべきものとはいえず、いまだ用途によってはその使用が制限されている。

このため、例えば、耐衝撃性、ヒートシール性をより向上させる手段として、
25 プロピレン-エチレンランダム共重合体中のエチレン含有量を高くする方法が知られている。

しかし、エチレン含有量を高くすると、耐衝撃性、ヒートシール性が改良される反面、低分子量非晶成分の副生量が増加し、フィルムのべたつき性が増加し、ブロッキング現象を引き起こすため商品価値を損ねるという課題があった。また、
30 低分子量非晶成分は低温ヒートシール性、耐衝撃性の阻害因子となり得る。

また、プロピレンーエチレンランダム共重合体の製造においても、プロピレンを媒体としたスラリー重合により製造する際には、共重合体粒子同士の付着、重合系の粘度の増加により生産性が低下するばかりか、生産上の重大なトラブルとなった。

- 5 さらに、ポリプロピレン、及びプロピレン系共重合体は一般にハロゲン化チタン化合物、有機アルミニウム化合物よりなる触媒を用いて製造されるが、これら触媒残さが重合体中に多量に存在した場合は、成形品の色調が黄色となる外観不良の課題が生じる。特に重合体中に多量の塩素原子が残存している場合にはフィルムに成形する場合のロール汚れや目やに現象を生じ、フィルムの外観上の品質
- 10 を損なった。

また、従来から、剛性、耐衝撃性等の物性バランスの向上を目指して、プロピレンーエチレンブロック共重合体の多くの改良検討が進められてきたが、その中でも有力なアプローチとして固体構造面からの検討がある。

- 即ち、該共重合体のマトリックスを形成するプロピレン単独重合部とゴム状弾
- 15 性体を形成するエチレンープロピレン共重合部とからなる固体構造が発現する強度物性への影響を、それぞれの成分量比、各部の分子量、立体規則性といった重合因子で捉え、ポリマーデザインにそれを反映し、さらにそのポリマーを製造する重合技術にフィードバックしていくものである。

- しかしながら、現在においても、その剛性と耐衝撃性に一層の改良が期待されて
- 20 おり、特に耐衝撃性の向上が図られた改良品の登場が待望されている。

従って、本発明の目的は、重合活性が高く、立体規則性及びパウダー形態に優れたオレフィン重合体が得られるオレフィン重合用触媒及びオレフィン重合体の製造方法を提供することである。

- 本発明の他の目的は、新規なプロピレンーエチレン共重合用触媒及びプロピレ
- 25 ンーエチレン共重合体の製造方法を提供することである。

本発明の他の目的は、エチレンの含有量が高く低分子量非晶成分が少ないプロピレンーエチレンランダム共重合体を提供することである。

本発明の他の目的は、剛性、耐衝撃性等の物性バランスの優れたプロピレンーエチレンブロック共重合体を提供することである。

発明の開示

本発明の好ましい態様は以下の通りである。

[オレフィン重合]

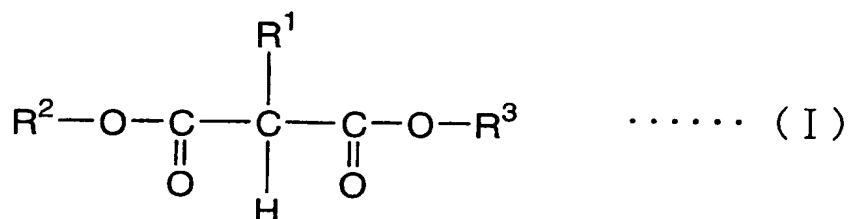
- (1) 下記化合物 (i), (ii), (iv) 又は下記化合物 (i), (ii),
5 (iii), (iv) を反応させて得られるオレフィン重合用固体触媒成分。

(i) ハロゲン含有チタン化合物

(ii) 金属マグネシウム、アルコール、及び前記金属マグネシウム 1 モルに対し
て 0.0001 グラム原子以上のハロゲン原子を含むハロゲン及び／又はハロゲン
含有化合物を反応させて得られるアルコキシ基含有マグネシウム化合物

- 10 (iii) ハロゲン含有ケイ素化合物

(iv) 下記一般式 (I) で表される電子供与性化合物



- [一般式 (I) 中、R¹ は炭素数 1 以上の直鎖状又は分岐状のアルキル基であり、
R² 及び R³ は、相互に独立であり、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状又は分岐状のアルキ
15 ル基である。]

このような固体触媒成分を用いることにより、重合活性が高い触媒が得られ、
さらに、立体規則性及びパウダー形態に優れたオレフィン重合体を得ることがで
きる。

- 例えば、アルコキシ基含有マグネシウム化合物 (ii) を用いることにより、オ
20 レフィン重合体のモルフォロジーを向上させることができる。(ii) に記載され
たように製造したアルコキシ基含有マグネシウム化合物 (ii) は、球状に近く、
分級操作を必要としない。

- また、電子供与性化合物 (iv) を用いることにより、高立体規則性を維持した
まま、高い重合活性が発現できる。このような電子供与性化合物 (iv) は、芳香
25 環を含まないため、安全衛生上の問題を軽減できる。

さらに、ハロゲン含有ケイ素化合物 (iii) は必要に応じて用いるが、この化
合物を用いることにより、重合時の触媒活性、立体規則性の向上及びオレフィン

重合体中に含まれる微粉量を低減することができる場合がある。

(2) 前記ハロゲンが、ヨウ素である上記態様(1)に記載のオレフィン重合用固体触媒成分。

ヨウ素は取り扱い上便利である。また、ヨウ素を用いることにより、粒径分布
5 が狭い、球状の(ii)成分を製造することができる。

(3) 前記ハロゲン含有化合物が、塩化マグネシウムである上記態様(1)又は
(2)に記載のオレフィン重合用固体触媒成分。

塩化マグネシウムは取り扱い上便利である。また、塩化マグネシウムを用いる
ことにより、粒径分布が狭い、球状の(ii)成分を製造することができる。

10 (4) 前記ハロゲン含有ケイ素化合物(iii)が、四塩化ケイ素である上記態様
(1)～(3)のいずれかに記載のオレフィン重合用固体触媒成分。

四塩化ケイ素を用いることにより、触媒の形状が球状で、かつ、粒径分布を狭
くすることができる。

(5) 前記電子供与性化合物(iv)が、*n*-ブチルマロン酸ジエチルである上記
15 態様(1)～(4)のいずれかに記載のオレフィン重合用固体触媒成分。

n-ブチルマロン酸ジエチルを用いることにより、より立体規則性の高いポリ
マーをより高活性で製造することができる。

(6) 前記化合物(i), (ii), (iv)を反応させるとき、前記ハロゲン含有チ
タン化合物(i)及び前記アルコキシ基含有マグネシウム化合物(ii)を接触さ
20 せた後、前記電子供与性化合物(iv)を接触させる上記態様(1)～(5)のい
ずれかに記載のオレフィン重合用固体触媒成分。

一方、化合物(i), (ii), (iii), (iv)を反応させてオレフィン重合用固
体触媒成分を製造する場合、化合物(ii)と(iii)を接触させた後、化合物
(iv)と接触させ、その後、化合物(i)と接触させるのが好ましい。

25 (7) 下記成分[A], [B]又は下記成分[A], [B], [C]を含むオレ
フィン重合用触媒。

[A] 上記態様(1)～(6)のいずれかに記載の固体触媒成分

[B] 有機アルミニウム化合物

[C] 電子供与性化合物

30 このように触媒を構成することにより、重合活性が高い触媒が得られ、立体規

則性及びパウダー形態に優れたオレフィン重合体を得ることができる。

また、電子供与性化合物〔C〕は必要に応じて含むが、この化合物を含むことにより、さらに立体規則性の高い重合体や、分子量分布が制御された重合体を製造することができる。

- 5 (8) 上記態様(7)に記載の触媒を用いてオレフィンを重合するオレフィン重合体の製造方法。

このような製造方法により、立体規則性及びパウダー形態に優れたオレフィン重合体を、高い重合活性で製造できる。

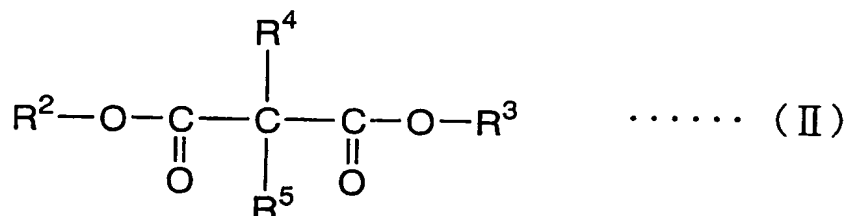
10 [プロピレンーエチレン共重合]

(9) 下記化合物(a), (b), (c)又は下記化合物(a), (b), (c), (d)を反応させて得られるプロピレンーエチレン共重合用固体触媒成分。

(a) マグネシウム化合物

- 15 (b) チタン化合物

(c) 一般式(II)で表される電子供与体



- 20 [一般式(II)中、R⁴は炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、R⁵はH又は炭素数1～2のアルキル基であり、R⁴及びR⁵は互いに結合して環を形成してもよく、R²及びR³は、同一又は異なってもよく、炭素数1～20の直鎖状又は分岐状のアルキル基である。]

(d) ケイ素化合物

- (10) 前記固体触媒成分が、前記化合物(b)の存在下で、前記化合物(a)及び(c)、又は前記化合物(a), (c)及び(d)を、120～150℃
25 で接触させた後、100～150℃にて不活性溶媒により洗浄して得られる固体触媒成分である上記態様(9)に記載のプロピレンーエチレン共重合用固体触媒成分。

このように生成した固体触媒成分を用いることにより、低分子量非晶成分の副生量が少ないプロピレンーエチレンランダム共重合体を製造することができる。

また、このように生成した固体触媒成分を用いることにより、高立体規則性のポリプロピレン成分を含有するプロピレンーエチレンブロック共重合体を製造す

5 ることができる。

(11) 前記マグネシウム化合物(a)が、金属マグネシウム、アルコール、及び前記金属マグネシウム1モルに対して0.0001グラム原子以上のハロゲン及び／又はハロゲン含有化合物を反応させて得られるアルコキシ基含有マグネシウム化合物である上記態様(9)又は(10)に記載のプロピレンーエチレン共
10 重合用固体触媒成分。

アルコキシ基含有マグネシウム化合物を用いることにより、粒子形状に優れ、粒径分布が均一な共重合体を製造することができる。

(12) 前記一般式(II)において、R⁴は炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、R⁵はH又は炭素数1～2のアルキル基である上記
15 態様(9)～(11)のいずれかに記載のプロピレンーエチレン共重合用固体触媒成分。

このような電子供与体を用いることにより、低分子量非晶成分の副生量が少ないプロピレンーエチレンランダム共重合体を効率よく製造することができる。

また、このような電子供与体を用いることにより、高立体規則性のポリプロピ
20 レン成分と組成が均一な共重合体からなるプロピレンーエチレンブロック共重合体を製造することができる。

(13) 前記電子供与性化合物(c)が、n-ブチルマロン酸ジエチルである上記態様(9)～(12)のいずれかに記載のプロピレンーエチレンランダム用固体触媒成分。

25 n-ブチルマロン酸ジエチルを用いることにより、よりべたつきの少ないプロピレンーエチレンランダム共重合体を製造することができる。

また、n-ブチルマロン酸ジエチルを用いることにより、分子量分布の狭いプロピレンーエチレンブロック共重合体を製造することができる。

(14) 前記電子供与性化合物(c)が、シクロブタン-1,1-ジカルボン酸ジブチルエステルである上記態様(9)～(12)のいずれかに記載のプロピレ
30

ン-エチレン共重合用固体触媒成分。

シクロブタン-1, 1-ジカルボン酸ジブチルエステルを用いることにより、よりべたつきの少ないプロピレン-エチレンランダム共重合体を製造することができる。

- 5 また、シクロブタン-1, 1-ジカルボン酸ジブチルエステルを用いることにより、分子量分布の狭いプロピレン-エチレンブロック共重合体を製造することができる。

- 10 (15) 前記固体触媒成分が、プロピレン-エチレンランダム共重合用固体触媒成分である上記態様(9)～(14)のいずれかに記載のプロピレン-エチレン共重合用固体触媒成分。

(16) 前記固体触媒成分が、プロピレン-エチレンブロック共重合用固体触媒成分である上記態様(9)～(14)のいずれかに記載のプロピレン-エチレン共重合用固体触媒成分。

- 15 (17) 下記成分[A], [B]又は下記成分[A], [B], [C]を含むプロピレン-エチレン共重合用触媒。

[A] 上記態様(9)～(14)のいずれかに記載の固体触媒成分

[B] 有機アルミニウム化合物

[C] 電子供与性化合物

- 20 (18) 前記触媒が、前記成分[A], [B], [C]の存在下 α -オレフィン類を接触させて得られる、予備重合量0.1～100重量%である予備重合触媒である上記態様(17)に記載のプロピレン-エチレン共重合用触媒。

このような予備重合触媒を用いることにより、粒子形状に優れ、粒径分布が均一な共重合体を製造することができる。

- 25 (19) 前記触媒が、プロピレン-エチレンランダム共重合用触媒である上記態様(17)又は(18)に記載のプロピレン-エチレン共重合用触媒。

(20) 前記触媒が、プロピレン-エチレンブロック共重合用触媒である上記態様(17)又は(18)に記載のプロピレン-エチレン共重合用触媒。

[プロピレン-エチレンランダム共重合体]

- 30 (21) 上記態様(19)に記載の触媒を用いてプロピレンとエチレンをランダム

ム共重合するプロピレンーエチレンランダム共重合体の製造方法

(22) 上記態様(21)に記載の製造方法により得られるプロピレンーエチレンランダム共重合体。

このような製造方法によれば、低温ヒートシール性、耐衝撃性に優れたプロピレンーエチレンランダム共重合体を得ることができる。

また、一般式(Ⅱ)で表される電子供与体を用いることにより、べたつき成分の少ない共重合体を高活性で得ることができる。

(23) エチレン含有量が0.1重量%以上4重量%以下で、0℃可溶成分量が1.0重量%以下である上記態様(22)に記載のプロピレンーエチレンランダム共重合体。

0℃可溶成分量は、非結晶性成分量の指標である。0℃可溶成分量は、ポリマーの力学的特性への寄与はなく、むしろ阻害要因となる。また、ポリマー表面のべたつきの原因ともなる。このため、この成分は少ないほどよい。

(24) エチレン含有量が4重量%より多く5重量%以下で、0℃可溶成分量が1.0重量%より多く2.0重量%以下である上記態様(22)又は(23)に記載のプロピレンーエチレンランダム共重合体。

[プロピレンーエチレンブロック共重合体]

(25) プロピレンを重合させてポリプロピレン成分を形成する工程と、エチレンとプロピレンとを重合させてエチレン/プロピレン共重合体成分を形成する工程を含み、

前記ポリプロピレン成分形成工程と前記エチレン/プロピレン共重合体成分形成工程の少なくともいずれか1つの工程において、上記態様(20)に記載の触媒を用いるプロピレンーエチレンブロック共重合体の製造方法。

(26) 上記態様(25)に記載の製造方法により得られるプロピレンーエチレンブロック共重合体。

本発明によれば、ポリプロピレン成分は立体規則性が高く、エチレン/プロピレン共重合体成分は均一なゴム状弾性体成分で構成されているプロピレンーエチレンブロック共重合体を得られる。エチレン/プロピレン共重合体成分は、エチレン含有量に対し、相対的に均一なゴム状弾性体成分、つまり固さの異なるいく

つかのゴム状弾性体ではなく均一な性状を有するゴム状弾性体で構成されている。

一般式（Ⅱ）で表される電子供与体を用いることにより、剛性と耐衝撃性の両方に優れるプロピレンーエチレンブロック共重合体を製造することができる。

（27）MFRが10～20 g／10分である上記態様（26）に記載のプロピ
5 レンーエチレンブロック共重合体。

MFRが10～20 g／10分であると、流動性の良好な樹脂となり、成形時の生産性を向上することができる。

図面の簡単な説明

10 第1図は本発明のオレフィン重合用触媒及びオレフィン重合体の製造方法を示す模式図である。

第2図は本発明のプロピレンーエチレン共重合用触媒及びプロピレンーエチレン共重合体の製造方法を示す模式図である。

15 発明を実施するための最良の形態

〔オレフィン重合〕

まず、本発明のオレフィン重合用触媒及びそれを用いたオレフィン重合体の製造方法について説明する。

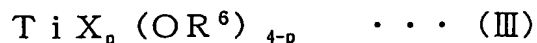
1. 触媒成分

20 〔A〕固体触媒成分

固体触媒成分は、以下の化合物（i）、（ii）、（iv）又は下記化合物（i）、（ii）、（iii）、（iv）を反応させて得られる。

（i）ハロゲン含有チタン化合物

ハロゲン含有チタン化合物としては、特に制限はないが、下記一般式（Ⅲ）
25 で表される化合物を好ましく用いることができる。



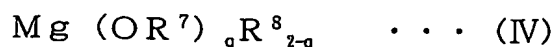
上記一般式（Ⅲ）において、Xはハロゲン原子を示し、その中でも塩素原子及び臭素原子が好ましく、塩素原子が特に好ましい。R⁶は炭化水素基であって、飽和基や不飽和基であってもよく、直鎖状のものや分岐鎖を有するもの、あるい
30 は環状のものであってもよく、さらにはイオウ、窒素、酸素、ケイ素、リン等の

ヘテロ原子を含むものであってもよい。このうち炭素数1～10の炭化水素基、特にアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アリール基及びアラルキル基等が好ましく、直鎖又は分岐鎖のアルキル基が特に好ましい。OR⁶が複数存在する場合には、それらは互いに同じでも異なってもよい。R⁶の具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、イソブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-デシル基、アリル基、ブテニル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基、フェニル基、トリル基、ベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。pは1～4の整数を示す。

- 10 上記一般式(Ⅲ)で示されるハロゲン含有チタン化合物の具体例としては、四塩化チタン、四臭化チタン、四ヨウ化チタン等のテトラハロゲン化チタン；メトキシチタントリクロリド、エトキシチタントリクロリド、プロポキシチタントリクロリド、n-ブトキシチタントリクロリド、エトキシチタントリブロミド等のトリハロゲン化アルコキシチタン；ジメトキシチタンジクロリド、ジエトキシチタンジクロリド、ジイソプロポキシチタンジクロリド、ジ-n-プロポキシチタンジクロリド、ジエトキシチタンジブロミド等のジハロゲン化ジアルコキシチタン；トリメトキシチタンクロリド、トリエトキシチタンクロリド、トリイソプロポキシチタンクロリド、トリ-n-プロポキシチタンクロリド、トリ-n-ブトキシチタンクロリド等のモノハロゲン化トリアルコキシチタン等が挙げられる。
- 20 これらの中で、重合活性の面から、高ハロゲン含有チタン化合物、特に四塩化チタンが好ましい。これらのハロゲン含有チタン化合物は、それぞれ単独で用いてもよく、また2種以上を組み合わせ用いてもよい。

(ii) アルコキシ基含有マグネシウム化合物

- アルコキシ基含有マグネシウム化合物としては、金属マグネシウム、アルコール、及び前記金属マグネシウム1モルに対して0.0001グラム原子以上のハロゲン原子を含むハロゲン及び／又はハロゲン含有化合物を反応させて得られる化合物である他、特に制限はないが、下記一般式(Ⅳ)で表される化合物を好ましく用いることができる。



- 30 上記一般式(Ⅳ)において、R⁷は炭化水素基を示し、R⁸は炭化水素基又は

ハロゲン原子を示す。ここで、 R^7 及び R^8 の炭化水素基としては、炭素数1～12のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基等が挙げられ、これらは同一でも異なってもよい。また、 R^8 のハロゲン原子としては、塩素、臭素、ヨウ素、フッ素等が挙げられる。 q は1～2の整数を示す。

- 5 上記一般式(IV)で示されるアルコキシ基含有マグネシウム化合物の具体例としては、ジメトキシマグネシウム、ジエトキシマグネシウム、ジプロポキシマグネシウム、ジブトキシマグネシウム、ジヘキシロキシマグネシウム、ジオクトキシマグネシウム、ジフェノキシマグネシウム、ジシクロヘキシロキシマグネシウム等のジアルコキシマグネシウム及びジアリロキシマグネシウム；エトキシエ
10 チルマグネシウム、フェノキシメチルマグネシウム、エトキシフェニルマグネシウム、シクロヘキシロキシフェニルマグネシウム等のアルコキシアルキルマグネシウム、アリロキシアルキルマグネシウム、アルコキシアリルマグネシウム及びアリロキシアリルマグネシウム；ブトキシマグネシウムクロリド、シクロヘキシロキシマグネシウムクロリド、フェノキシマグネシウムクロリド、エトキシマグ
15 ネシウムクロリド、エトキシマグネシウムブロミド、ブトキシマグネシウムブロミド、エトキシマグネシウムイオダイド等のアルコキシマグネシウムハライド及びアリロキシマグネシウムハライド等が挙げられる。

これらのマグネシウム化合物の中で、重合活性及び立体規則性の面から、ジアルコキシマグネシウムが好適に使用でき、特にジエトキシマグネシウムが好まし
20 い。

触媒の重合活性、オレフィン重合体のパウダー形態及び立体規則性の面から、アルコキシ基含有マグネシウム化合物(ii)は、金属マグネシウム、アルコール、及び金属マグネシウム1モルに対し0.0001グラム原子以上の量のハロゲン原子を含むハロゲン及び／又はハロゲン含有化合物を反応させて得ることが好ま
25 しい。

この場合、金属マグネシウムの形状等は特に限定されない。従って、任意の粒径の金属マグネシウム、例えば顆粒状、リボン状、粉末状等の金属マグネシウムを用いることができる。また、金属マグネシウムの表面状態も特に限定されないが、表面に水酸化マグネシウム等の被膜が生成されていないものが好ましい。

30 また、アルコールの種類は特に限定されるものではないが、炭素数1～6の低

級アルコールを用いることが好ましい。特にエタノールを用いると、触媒性能の発現を著しく向上させる固体生成物が得られるので好ましい。アルコールの純度及び含水量も限られないが、含水量の多いアルコールを用いると金属マグネシウムの表面に水酸化マグネシウムが生成されるので、含水量が1%以下、特に2, 5 0 0 0 p p m以下のアルコールを用いることが好ましい。さらに、より良好なモルフォロジーを得るためには、水分が少なければ少ないほど好ましく、一般的には2 0 0 p p m以下が望ましい。

ハロゲンの種類については特に限定されないが、塩素、臭素又はヨウ素、特にヨウ素が好適に使用される。

10 また、ハロゲン含有化合物の種類に限定はなく、ハロゲン原子をその化学式中に含む化合物であればいずれのものでも使用できる。この場合、ハロゲン原子の種類については特に限定されないが、塩素、臭素又はヨウ素であることが好ましい。また、ハロゲン含有化合物の中ではハロゲン含有金属化合物が特に好ましい。ハロゲン含有化合物として、具体的には、 $MgCl_2$ 、 MgI_2 、 $Mg(OEt)Cl$ 、 $Mg(OEt)I$ 、 $MgBr_2$ 、 $CaCl_2$ 、 $NaCl$ 、 KBr 等を好適に
15 使用できる。これらの中では、特に $MgCl_2$ が好ましい。これらの状態、形状、粒度等は特に限定されず、任意のものでよく、例えばアルコール系溶媒（例えば、エタノール）中の溶液で用いることができる。

アルコールの量については問わないが、金属マグネシウム1モルに対して好ましくは2～100モル、特に好ましくは5～50モルである。アルコール量が多すぎる場合、モルフォロジーの良好なアルコキシ基含有マグネシウム化合物
20 (ii) の収率が低下する場合があります、少なすぎる場合は、反応槽での攪拌がスムーズに行われなくなる場合がある。しかし、そのモル比に限定されるものではない。

25 ハロゲンの使用量は、金属マグネシウム1モルに対してハロゲン原子が0.0001グラム原子以上、好ましくは0.0005グラム原子以上、さらに好ましくは0.001グラム原子以上である。0.0001グラム原子未満の場合、ハロゲンを反応開始剤として用いる量と大差なく、得られたアルコキシ基含有マグネシウム化合物(ii)を触媒の担体として用いた場合、触媒活性やオレフィン重
30 合体のモルフォロジー等が不良となる。

また、ハロゲン含有化合物の使用量は、金属マグネシウム1モルに対して、ハロゲン含有化合物中のハロゲン原子が0.0001グラム原子以上、好ましくは0.0005グラム原子以上、さらに好ましくは0.001グラム原子以上である。0.0001グラム原子未満の場合、ハロゲン含有化合物を反応開始剤として用いる量と大差なく、得られたアルコキシ基含有マグネシウム化合物(ii)を触媒の担体として用いた場合、触媒活性やオレフィン重合体のモルフォロジー等が不良となる。

尚、本発明においては、ハロゲン及びハロゲン含有化合物はそれぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、ハロゲンとハロゲン含有化合物を組み合わせ用いてもよい。このようにハロゲンとハロゲン含有化合物を組み合わせ用いる場合、ハロゲン及びハロゲン含有化合物中の全ハロゲン原子の量を金属マグネシウム1モルに対して0.0001グラム原子以上、好ましくは0.0005グラム原子以上、さらに好ましくは0.001グラム原子以上とする。

ハロゲン及び／又はハロゲン含有化合物の使用量の上限については特に定めないが、本発明で用いるアルコキシ基含有マグネシウム化合物(ii)が得られる範囲で適宜選択すればよく、一般には、0.06グラム原子未満とすることが好ましい。

本発明のオレフィン重合体の製造方法においては、ハロゲン及び／又はハロゲン含有化合物の使用量を適宜選択することにより、アルコキシ基含有マグネシウム化合物(ii)の粒径を自由にコントロールすることが可能である。

アルコキシ基含有マグネシウム化合物(ii)の製造は、通常、水素ガスの発生が認められなくなるまで(通常、1～30時間)行う。具体的には、ハロゲンとしてヨウ素を用いる場合には、金属マグネシウム、アルコール中に固体状のヨウ素を投入した後、加熱して反応させる方法、金属マグネシウム及びアルコール中に、ヨウ素のアルコール溶液を滴下した後、加熱して反応させる方法、及び金属マグネシウム、アルコール溶液を加熱しながらヨウ素のアルコール溶液を滴下した反応させる方法等により製造できる。

尚、いずれの方法も、不活性ガス(例えば、窒素ガス、アルゴンガス)雰囲気下で、場合により不活性有機溶媒(例えば、n-ヘキサン等の飽和炭化水素)を

用いて行うことが好ましい。

また、金属マグネシウム、アルコール及びハロゲンの投入については、最初から各々全量投入しておく必要はなく、分割して投入してもよい。

特に好ましい形態は、アルコールを最初から全量投入しておき、金属マグネシウムを数回に分割して投入する方法である。このようにした場合、水素ガスの一時的な大量発生を防ぐこともでき、安全面から非常に望ましい。また、反応槽も小型化することが可能となる。さらには、水素ガスの一時的な大量発生により引き起こされるアルコールやハロゲンの飛沫同伴を防ぐことも可能となる。分割する回数は、反応槽の規模を勘案して決めればよく、特に問わないが、操作の煩雑さを考えると通常5～10回が好適である。

また、反応自体は、バッチ式、連続式のいずれでもよい。さらには、変法として、最初から全量投入したアルコール中に金属マグネシウムを先ず少量投入し、反応により生成した生成物を別の槽に分離して除去した後、再び金属マグネシウムを少量投入するという操作を繰り返すことも可能である。

アルコキシ基含有マグネシウム化合物 (ii) を、固体触媒成分 [A] の製造に用いる場合、乾燥させたものを用いてもよく、また濾過後ヘプタン等の不活性溶媒で洗浄したものを用いてもよい。いずれの場合においても、アルコキシ基含有マグネシウム化合物 (ii) は、粉碎あるいは粒径分布をそろえるための分級操作をすることなく以下の工程に用いることができる。また、アルコキシ基含有マグネシウム化合物 (ii) は、球状に近く、しかも粒径分布がシャープである。さらには、粒子一つ一つをとってみても、球形度のばらつきは小さい。

また、これらのアルコキシ基含有マグネシウム化合物 (ii) は単独でもよいし、2種以上組み合わせて用いてもよい。さらに、シリカ、アルミナ、ポリスチレン等の支持体に担持して用いてもよく、ハロゲン等との混合物として用いてもよい。

(iii) ハロゲン含有ケイ素化合物

固体触媒成分 [A] の製造に、必要に応じてハロゲン含有ケイ素化合物 (iii) を用いることができる。

ハロゲン含有ケイ素化合物としては、特に制限はないが、下記一般式 (V) で表される化合物を用いることができる。

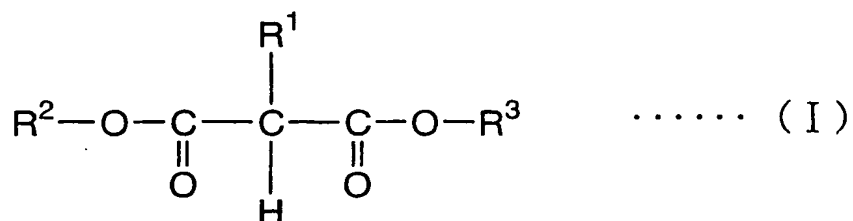
$$\text{Si}(\text{OR}^9)_{r_1}\text{X}_{4-r_1} \cdots (\text{V})$$

上記一般式 (V) において、Xはハロゲン原子を示し、これらの中で塩素原子及び臭素原子が好ましく、塩素原子が特に好ましい。R⁹は炭化水素基であって、飽和基や不飽和基であってもよく、直鎖状のものや分岐鎖を有するもの、あるいは環状のものであってもよく、さらにはイオウ、窒素、酸素、ケイ素、リン等のヘテロ原子を含むものであってもよい。このうち、炭素数1～10の炭化水素基、特にアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アリール基及びアラルキル基等が好ましい。OR⁹が複数存在する場合には、それらは互いに同じでも異なってもよい。R⁹の具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、イソブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-デシル基、アリル基、ブテニル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基、フェニル基、トリル基、ベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。rは0～3の整数を示す。

上記一般式 (V) で示されるハロゲン含有ケイ素化合物の具体例としては、四塩化ケイ素、メトキシトリクロロシラン、ジメトキシジクロロシラン、トリメトキシクロロシラン、エトキシトリクロロシラン、ジエトキシジクロロシラン、トリエトキシクロロシラン、プロポキシトリクロロシラン、ジプロポキシジクロロシラン、トリプロポキシクロロシラン等が挙げられる。これらの中で特に四塩化ケイ素が好ましい。これらのハロゲン含有ケイ素化合物は、それぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

(iv) 電子供与性化合物

電子供与性化合物としては、下記一般式 (I) で表わされるマロン酸ジエステルが用いられる。



[一般式 (I) 中、R¹は炭素数1以上の直鎖状又は分岐状のアルキル基であり、R²及びR³は、相互に独立であり、炭素数1～20の直鎖状又は分岐状のアルキル基である。]

R¹は、炭素数1～8が好ましく、炭素数2～4がより好ましい。

また、R²及びR³は、炭素数2～8が好ましく、炭素数2～3がより好ましい。

電子供与性化合物の具体例としては、メチルマロン酸、エチルマロン酸、n-
5 プロピルマロン酸、イソプロピルマロン酸、n-ブチルマロン酸、イソブチルマ
ロン酸、sec-ブチルマロン酸、t-ブチルマロン酸等のジメチルエステル、
ジエチルエステル、ジ-n-プロピルエステル、ジイソプロピルエステル、ジ-
n-ブチルエステル、ジイソブチルエステル、ジ-t-ブチルエステル、ジ-n-
ペンチルエステル、ジ-n-ヘプチルエステル、ジ-n-オクチルエステル、
ジネオペンチルエステル等が挙げられる。このうち、n-ブチルマロン酸ジエチ
10 ルが好ましい。また、これらの化合物はそれぞれ単独で用いてもよいし、2種以
上を組み合わせ用いてもよい。

[B] 有機アルミニウム化合物

本発明に用いられる有機アルミニウム化合物[B]としては、特に制限はない
が、アルキル基、ハロゲン原子、水素原子、アルコキシ基を有するもの、アルミ
15 ノキサン及びそれらの混合物を好ましく用いることができる。具体的には、トリ
メチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、
トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム等のトリアルキルアル
ミニウム；ジエチルアルミニウムモノクロリド、ジイソプロピルアルミニウムモ
ノクロリド、ジイソブチルアルミニウムモノクロリド、ジオクチルアルミニウム
20 モノクロリド等のジアルキルアルミニウムモノクロリド；エチルアルミニウムセ
スキクロリド等のアルキルアルミニウムセスキハライド；メチルアルミノキサン
等の鎖状アルミノキサン等が挙げられる。これらの有機アルミニウム化合物の中
では、炭素数1～5の低級アルキル基を有するトリアルキルアルミニウム、特に
トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム
25 及びトリイソブチルアルミニウムが好ましい。これらの有機アルミニウム化合物
は、それぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[C] 電子供与性化合物

本発明のオレフィン重合用触媒の製造には、必要に応じて電子供与性化合物
[C]が用いられる。このような電子供与性化合物[C]としては、アルコキシ
30 基を有する有機ケイ素化合物、窒素含有化合物、リン含有化合物及び酸素含有化

合物を用いることができる。このうち、特にアルコキシ基を有する有機ケイ素化合物を用いることが好ましい。

アルコキシ基を有する有機ケイ素化合物の具体例としては、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリエチルメトキシシラン、トリエチル
5 エトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、エチルイソプロピルジメトキシシラン、プロピルイソプロピルジメトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、ジイソブチルジメトキシシラン、イソプロピルイソブチルジメトキシシラン、ジ-*t*-ブチルジメトキシシラン、*t*-ブチルメチルジメトキシシラン、*t*-ブチルエチルジメトキシシラン、*t*-ブチルプロピル
10 ルジメトキシシラン、*t*-ブチルイソプロピルジメトキシシラン、*t*-ブチルブチルジメトキシシラン、*t*-ブチルイソブチルジメトキシシラン、*t*-ブチル（*s*-ブチル）ジメトキシシラン、*t*-ブチルアミルジメトキシシラン、*t*-ブチルヘキシルジメトキシシラン、*t*-ブチルヘプチルジメトキシシラン、*t*-ブチルオクチルジメトキシシラン、*t*-ブチルノニルジメトキシシラン、*t*-ブチル
15 ルデシルジメトキシシラン、*t*-ブチル（3，3，3-トリフルオロメチルプロピル）ジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、シクロヘキシルエチルジメトキシシラン、シクロヘキシルプロピルジメトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、シクロヘキシル-*t*-ブチルジメトキシシラン、シクロペンチルメチルジメトキシシラン、シクロペンチルエチルジメトキシシラ
20 ン、シクロペンチルプロピルジメトキシシラン、シクロペンチル-*t*-ブチルジメトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシラン、シクロペンチルシクロヘキシルジメトキシシラン、ビス（2-メチルシクロペンチル）ジメトキシシラン、ビス（2，3-ジメチルシクロペンチル）ジメトキシシラン、 α -ナフチル-1，1，2-トリメチルプロピルジメトキシシラン、*n*-テトラデカニル-
25 1，1，2-トリメチルプロピルジメトキシシラン、1，1，2-トリメチルプロピルメチルジメトキシシラン、1，1，2-トリメチルプロピルエチルジメトキシシラン、1，1，2-トリメチルプロピルイソプロピルジメトキシシラン、1，1，2-トリメチルプロピルシクロペンチルジメトキシシラン、1，1，2-トリメチルプロピルシクロヘキシルジメトキシシラン、1，1，2-トリメチルプロ
30 ピルミリスチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニル

ジエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、イソプロピルトリメトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、
5 ン、*t*-ブチルトリメトキシシラン、*s*-ブチルトリメトキシシラン、アミルトリメトキシシラン、イソアミルトリメトキシシラン、シクロペンチルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、ノルボルナントリメトキシシラン、インデニルトリメトキシシラン、2-メチルシクロペンチルトリメトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、メチルシクロペンチル(*t*-ブトキシ)
10 ジメトキシシラン、イソプロピル(*t*-ブトキシ)ジメトキシシラン、*t*-ブチル(*t*-ブトキシ)ジメトキシシラン、(*i*-ブトキシ)ジメトキシシラン、*t*-ブチル(*t*-ブトキシ)ジメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、クロロトリエトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、1, 1, 2-トリメチルプロピルトリメトキシシラン、1, 1, 2-トリメチルプロピルイソプロポキシジメトキシシラン、1, 1, 2-トリメチルプロピル(*t*-ブトキシ)ジメトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブトキシシラン、テトライソブトキシシラン、ケイ酸エチル、ケイ酸ブチル、トリメチルフェノキシシラン、メチルトリアリロキシシラン、ビニルトリス(β -メ
20 トキシエトキシ)シラン、ビニルトリスアセトキシシラン、ジメチルテトラエトキシジシロキサン、シクロペンチル(*t*-ブトキシ)ジメトキシシラン、*t*-ブチル(*i*-ブトキシ)ジメトキシシラン、テキシルトリメトキシシラン、テキシルイソプロポキシジメトキシシラン、テキシル(*t*-ブトキシ)ジメトキシシラン、テキシルメチルジメトキシシラン、テキシルエチルジメトキシシラン、テキ
25 シルイソプロピルジメトキシシラン、テキシルシクロペンチルジメトキシシラン、テキシルミリスチルジメトキシシラン、テキシルシクロヘキシルジメトキシシラン、シクロヘキシルイソブチルジメトキシシラン、イソブチルイソペンチルジメトキシシラン、ジ-*n*-ブチルジメトキシシラン、シクロペンチルイソブチルジメトキシシラン等が挙げられる。これらの有機ケイ素化合物はそれぞれ単独で用
30 いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

また、このような有機ケイ素化合物としては、Si-O-C結合を有しないケイ素化合物とO-C結合を有する有機化合物を予め反応させるか、 α -オレフィンの重合の際に反応させて得られる化合物も挙げることができる。具体的には、四塩化ケイ素とアルコールとを反応させて得られる化合物等が挙げられる。

- 5 窒素含有化合物の具体例としては、2, 6-ジイソプロピルピペリジン、2, 6-ジイソプロピル-4-メチルピペリジン、N-メチル2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン等の2, 6-置換ピペリジン類；2, 5-ジイソプロピルアゾリジン、N-メチル2, 2, 5, 5-テトラメチルアゾリジン等の2, 5-置換アゾリジン類；N, N, N', N'-テトラメチルメチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラエチルメチレンジアミン等の置換メチレンジアミン類；1, 3-ジベンジルイミダゾリジン、1, 3-ジベンジル-2-フェニルイミダゾリジン等の置換イミダゾリジン類等が挙げられる。

- リン含有化合物の具体例としては、トリエチルホスファイト、トリn-プロピルホスファイト、トリイソプロピルホスファイト、トリn-ブチルホスファイト、トリイソブチルホスファイト、ジエチルn-ブチルホスファイト、ジエチルフェニルホスファイト等の亜リン酸エステル類等である。

- 酸素含有化合物の具体例としては、2, 2, 5, 5-テトラメチルテトラヒドロフラン、2, 2, 5, 5-テトラエチルテトラヒドロフラン等の2, 5-置換テトラヒドロフラン類；1, 1-ジメトキシ-2, 3, 4, 5-テトラクロロシクロペンタジエン、9, 9-ジメトキシフルオレン、ジフェニルジメトキシメタン等のジメトキシメタン誘導体等が挙げられる。

2. 固体触媒成分[A]の製造方法

- 固体触媒成分[A]の製造方法としては、上記ハロゲン含有チタン化合物
25 (i)、アルコキシ基含有マグネシウム化合物(ii)、必要に応じて特定量のハロゲン含有ケイ素化合物(iii)、及び電子供与性化合物(iv)を、特定の温度で接触・反応させればよく、その接触順序については特に問わない。

- ただし、化合物(i)は、化合物(ii), (iii), (iv)又は化合物(ii), (iv)と接触・反応させた後、再度(1回以上)、これらの化合物と接触・反応
30 させることができる。また、この方法が好ましい。

また、化合物 (i), (ii), (iv) を反応させて [A] 成分を製造する場合、好ましくは、ハロゲン含有チタン化合物 (i) 及びアルコキシ基含有マグネシウム化合物 (ii) を接触させた後、電子供与性化合物 (iv) を接触させて反応させる。

- 5 さらに、化合物 (i), (ii), (iii), (iv) を反応させて [A] 成分を製造する場合、好ましくは、アルコキシ基含有マグネシウム化合物 (ii) 及びハロゲン含有ケイ素化合物 (iii) を接触させ、次に、電子供与性化合物 (iv) を接触させ、最後にハロゲン含有チタン化合物 (i) を接触させて反応させる。このような順序で接触させると、重合活性が高くなる場合がある。

- 10 また、これらの各成分は、各成分を炭化水素等の不活性溶媒の存在下で接触させてもよいし、予め炭化水素等の不活性溶媒で各成分を希釈して接触させてもよい。この不活性溶媒としては、例えば、オクタン、デカン、エチルシクロヘキサン等の脂肪族炭化水素又は脂環式炭化水素、トルエン、エチルベンゼン、キシレン等の芳香族炭化水素、及びクロルベンゼン、テトラクロロエタン、クロロフル
15 オロ炭素類等のハロゲン化炭化水素又はこれらの混合物が挙げられる。これらの中では、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素が好ましく、脂肪族炭化水素が特に好ましく使用される。

- ここで、ハロゲン含有チタン化合物 (i) は、アルコキシ基含有マグネシウム化合物 (ii) のマグネシウム 1 モルに対して、通常、0.5～100 モル、好ま
20 しくは、1～50 モル使用する。このモル比が前記範囲を逸脱すると触媒活性が不十分となることがある。

- また、電子供与性化合物 (iv) は、アルコキシ基含有マグネシウム化合物 (ii) のマグネシウム 1 モルに対して、通常、0.01～10 モル、好ましくは、
25 0.05～1.0 モル使用する。このモル比が前記範囲を逸脱すると触媒活性や立体規則性が不十分となることがある。

また、ハロゲン含有ケイ素化合物 (iii) は、アルコキシ基含有マグネシウム化合物 (ii) に対してハロゲン／アルコキシのモル比で 0～1 倍モル使用する。

- さらに、上記の化合物 (i)～(iv) の接触反応は、全成分を加えた後、好ましくは 90～150℃、特に好ましくは 125～140℃ の温度範囲で行う。
30 この接触温度が前記範囲外では、触媒活性や立体規則性の向上効果が十分に発揮

されない場合がある。また、接触は、通常、1分～24時間、好ましくは、10分～6時間行われる。このときの圧力は、溶媒を使用する場合はその種類、接触温度等により、その範囲は変化するが、通常、0～5 MP a G、好ましくは0～1 MP a Gの範囲で行う。また、接触操作中は、接触の均一性及び接触効率の面から攪拌を行うことが好ましい。2回目以降の化合物(i)との接触反応についても同様である。

ハロゲン含有チタン化合物(i)の接触操作において、溶媒を使用するときは、ハロゲン含有チタン化合物(i) 1モルに対して、通常、5,000ミリリットル以下、好ましくは、10～1,000ミリリットルの溶媒を使用する。この比が前記範囲を逸脱すると接触の均一性や接触効率が悪化することがある。

さらに、1回目のハロゲン含有チタン化合物(i)の接触・反応後、90～150℃、好ましくは120～140℃の温度で不活性溶媒で洗浄する。この洗浄温度が上記範囲外では、触媒活性や立体規則性の向上効果が十分に発揮されない場合がある。この不活性溶媒としては、例えば、オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素、クロルベンゼン、テトラクロロエタン、クロロフルオロ炭素類等のハロゲン化炭化水素又はこれらの混合物が挙げられる。これらの中では、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素が好ましく使用される。

尚、2回目以降のハロゲン含有チタン化合物(i)の接触・反応後の洗浄温度については特に限定されないが、立体規則性の面からは90～150℃、好ましくは120～140℃の温度で不活性溶媒で洗浄した方がよい。

洗浄方法としては、特に制限はないが、デカンテーション、濾過等の方式が好ましい。不活性溶媒の使用量、洗浄時間、洗浄回数についても特に制限はないが、マグネシウム化合物1モルに対して、通常、100～100,000ミリリットル、好ましくは、1,000～50,000ミリリットルの溶媒を使用し、通常、1分～24時間、好ましくは、10分～6時間行われる。この比が前記範囲を逸脱すると洗浄が不完全になることがある。

このときの圧力は、溶媒の種類、洗浄温度等により、その範囲は変化するが、通常、0～5 MP a G、好ましくは、0～1 MP a Gの範囲で行う。また、洗浄

操作中は、洗浄の均一性及び洗浄効率の面から攪拌を行うことが好ましい。尚、得られた固体触媒成分は、乾燥状態又は炭化水素等の不活性溶媒中で保存することもできる。

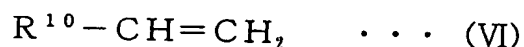
5 3. オレフィン重合体の製造方法

本発明のオレフィン重合用触媒の各成分の使用量については、特に制限はないが、固体触媒成分 [A] は、チタン原子に換算して、反応容積 1 リットル当たり、通常 0.00005～1 ミリモルの範囲になるような量が用いられる。

有機アルミニウム化合物 [B] は、アルミニウム／チタン原子比が通常 1～1,000、好ましくは 10～500 の範囲になるような量が用いられる。この原子比が前記範囲を逸脱すると触媒活性が不十分となることがある。

また、電子供与性化合物 [C] を用いるときは、[C] / [B] (モル比) が、通常 0.001～5.0、好ましくは 0.01～2.0、より好ましくは 0.05～1.0 の範囲になるような量が用いられる。このモル比が前記範囲を逸脱すると十分な触媒活性及び立体規則性が得られないことがある。ただし、予備重合を行う場合は、電子供与性化合物 [C] の使用量をさらに低減することができる。

本発明に用いられるオレフィンとしては、一般式 (VI) で表される α -オレフィンが好ましい。



上記一般式 (VI) において、 R^{10} は水素原子又は炭化水素基であって、炭化水素基では飽和基や不飽和基であってもよいし、直鎖状のものや分岐鎖を有するもの、あるいは環状のものであってもよい。具体的にはエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、ビニルシクロヘキサン、ブタジエン、イソプレン、ピペリレン等が挙げられる。これらのオレフィンは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。前記オレフィンの中で、特にエチレン、プロピレンが好適である。

本発明におけるオレフィンの重合においては、重合活性、オレフィン重合体の立体規則性及びパウダー形態の面から、所望に応じ、先ずオレフィンの予備重合を行ったのち、本重合を行ってもよい。この場合、固体触媒成分 [A]、有機ア

ルミニウム化合物〔B〕及び必要に応じて電子供与性化合物〔C〕を、それぞれ所定の割合で混合してなる触媒の存在下に、オレフィンを通常1～100℃の範囲の温度において、常圧～5MPaG程度の圧力で予備重合させ、次いで触媒と予備重合生成物との存在下に、オレフィンを本重合させる。

- 5 この本重合における重合形式については特に制限はなく、溶液重合、スラリー重合、気相重合、バルク重合等のいずれにも適用可能であり、さらに、回分式重合や連続重合のどちらにも適用可能であり、異なる条件での2段階重合や多段階重合にも適用可能である。

- 10 さらに、反応条件については、その重合圧は、特に制限はなく、重合活性の面から、通常、大気圧～8MPaG、好ましくは0.2～5MPaG、重合温度は、通常、0～200℃、好ましくは、30～100℃の範囲で適宜選ばれる。重合時間は原料のオレフィンの種類や重合温度によるが、通常、5分～20時間、好ましくは、10分～10時間程度である。

- 15 オレフィン重合体の分子量は、連鎖移動剤の添加、好ましくは水素の添加を行うことで調節することができる。また、窒素等の不活性ガスを存在させてもよい。また、本発明における触媒成分については、固体触媒成分〔A〕、有機アルミニウム化合物〔B〕及び電子供与性化合物〔C〕を所定の割合で混合して接触させた後、ただちにオレフィンを導入して重合を行ってもよいし、接触後、0.2～3時間程度熟成させたのち、オレフィンを導入して重合を行ってもよい。さらに、
20 この触媒成分は不活性溶媒やオレフィン等に懸濁して供給することができる。本発明においては、重合後の後処理は常法により行うことができる。即ち、気相重合法においては、重合後、重合器から導出されるポリマー粉体に、その中に含まれるオレフィン等を除くために、窒素気流等を通過させてもよいし、また、所望に応じて押出機によりペレット化してもよく、その際、触媒を完全に失活させる
25 ために、少量の水、アルコール等を添加することもできる。また、バルク重合法においては、重合後、重合器から導出されるポリマーから完全にモノマーを分離したのち、ペレット化することができる。

〔プロピレンーエチレン共重合〕

- 30 本発明のプロピレンーエチレン共重合用触媒及びそれを用いたプロピレンーエ

チレン共重合体の製造方法について説明する。本発明のプロピレンーエチレン共重合には、ランダム共重合、ブロック共重合が含まれる。

さらに、これらの製造方法により得られるプロピレンーエチレンランダム共重合体及びブロック共重合体について説明する。

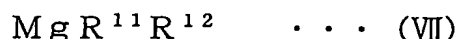
5 1. 触媒成分

[A] 固体触媒成分

固体触媒成分は、チタン、マグネシウム及び電子供与体を含むものであり、以下の(a)マグネシウム化合物、(b)チタン化合物、(c)電子供与体及び、必要に応じて、(d)ケイ素化合物から形成されるものである。

10 (a) マグネシウム化合物

マグネシウム化合物は、一般式 (VII)



で表されるマグネシウム化合物を用いることができる。

上記の一般式 (VII) において、 R^{11} 及び R^{12} は、炭化水素基、 OR^{13} 基 (R^{13} は炭化水素基)、又はハロゲン原子を示す。より詳しくは、炭化水素基として、炭素数 1 ~ 12 個のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基等を、 OR^{13} 基としては、 R^{13} が炭素数 1 ~ 12 個のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基等のものを、ハロゲン原子としては、塩素、臭素、ヨウ素、フッ素等を示す。また、 R^{11} 及び R^{12} は、同一でも異なってもよい。

上記の一般式 (VII) で示されるマグネシウム化合物の具体例としては、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジイソプロピルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ジヘキシルマグネシウム、ジオクチルマグネシウム、エチルブチルマグネシウム、ジフェニルマグネシウム、ジシクロヘキシルマグネシウム等のアルキルマグネシウム、アリールマグネシウム；ジメトキシマグネシウム、ジエトキシマグネシウム、ジプロポキシマグネシウム、ジブトキシマグネシウム、ジヘキシロキシマグネシウム、ジオクトキシマグネシウム、ジフェノキシマグネシウム、ジシクロヘキシロキシマグネシウム等のアルコキシマグネシウム、アリロキシマグネシウム；エチルマグネシウムクロリド、ブチルマグネシウムクロリド、ヘキシルマグネシウムクロリド、イソプロピルマグネシウムクロリド、イソ

ブチルマグネシウムクロリド、*t*-ブチルマグネシウムクロリド、フェニルマグネシウムブロミド、ベンジルマグネシウムクロリド、エチルマグネシウムブロミド、ブチルマグネシウムブロミド、フェニルマグネシウムクロリド、ブチルマグネシウムイオダイド等のアルキルマグネシウムハライド、アリールマグネシウムハライド；ブトキシマグネシウムクロリド、シクロヘキシロキシマグネシウムクロリド、フェノキシマグネシウムクロリド、エトキシマグネシウムブロミド、ブトキシマグネシウムブロミド、エトキシマグネシウムイオダイド等のアルコキシマグネシウムハライド、アリロキシマグネシウムハライド；塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、ヨウ化マグネシウム等のハロゲン化マグネシウム等を挙げる
 5 ことができる。

また、これらのマグネシウム化合物は単独でも良いし、シリカ、アルミナ、ポリスチレン等の支持体に担持して用いてもよい、さらに2種以上組み合わせて用いてもよい。さらにはハロゲン等との混合物として用いてもよい。

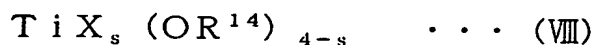
マグネシウム化合物のうち、特に、塩化マグネシウムや、上記一般式 (VII) において、 R^{11} 及び／又は R^{12} が、 OR^{13} 基であるアルコキシ基含有マグネシウム化合物が好ましい。
 15

このようなアルコキシ基含有マグネシウム化合物は、触媒の重合活性などの面から、金属マグネシウム、アルコール、及びマグネシウム1モルに対し0.0001グラム原子以上の量のハロゲン原子を含むハロゲン及び／又はハロゲン含有化合物を反応させて得ることが好ましい。
 20

アルコールの種類、ハロゲンの種類、ハロゲン含有化合物の種類については、オレフィン重合用触媒のアルコキシ基含有マグネシウム化合物 (ii) に記載の通りである。

(b) チタン化合物

25 チタン化合物は、一般式 (VIII)



で表されるチタン化合物を用いることができる。

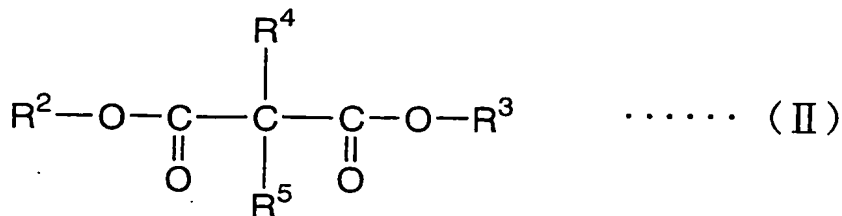
上記の一般式 (VIII) において、Xはハロゲン原子を示し、これらの中で塩素原子及び臭素原子が好ましく、塩素原子が特に好ましい。 R^{14} は炭化水素基であって、飽和基や不飽和基であってもよいし、直鎖状のものや分枝鎖を有するも
 30

の、あるいは環状のものであってもよく、さらにはイオウ、窒素、酸素、ケイ素、リンなどのヘテロ原子を有するものであってもよいが、好ましくは炭素数1～10個の炭化水素基、特にアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アリール基及びアラルキル基などが好ましく、さらに、直鎖又は分岐鎖のアルキル基が特に好ましい。5 $-OR^{14}$ が複数存在する場合にはそれらは互いに同じでも異なってもよい。 R^{14} の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、アリル基、ブテニル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基、フェニル基、トリル基、ベンジル基、フェネチル基などが挙げられる。*s*は0～4の整数を示す。10

上記の一般式(VIII)で示されるチタン化合物の具体例としては、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラ-*n*-プロポキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラ-*n*-ブトキシチタン、テトライソブトキシチタン、テトラシクロヘキシロキシチタン、テトラフェノキシチタン等のテトラアルコキシチタン及びオレフィン重合用触媒のハロゲン含有チタン化合物(i)に記載の15 具体例などを挙げるができる。これらの中で、高ハロゲン含有チタン化合物、特に四塩化チタンが好ましい。これらのチタン化合物は、それぞれ単独で用いてもよく、また2種以上を組み合わせ用いてもよい。

(c) 電子供与体

20 電子供与体としては、一般式(II)で表されるマロン酸ジエステルが用いられる。



[一般式(II)中、 R^4 は炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、 R^5 はH又は炭素数1～2のアルキル基であり、 R^4 及び R^5 は互いに25 結合して環を形成してもよく、 R^2 及び R^3 は、同一又は異なってもよく、炭素数1～20の直鎖状又は分岐状のアルキル基である。]

R^4 は、炭素数1～20の直鎖状又は分岐状のアルキル基が好ましく、炭素数

1～8のものがより好ましく、*n*-ブチル基が特に好ましい。

R^5 は、Hが好ましい。

または、 R^4 と R^5 は、環を形成することが好ましい。

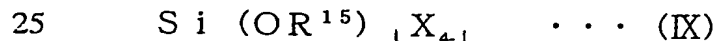
R^2 及び R^3 は、炭素数2～8のものが好ましく、エチル基がより好ましい。

- 5 上記化合物の具体的としては、シクロペンタン-1, 1-ジカルボン酸、シクロブタン-1, 1-ジカルボン酸、シクロブタン-1, 1-ジカルボン酸ジブチルエステル、シクロプロパン-1, 1-ジカルボン酸、ジメチルマロン酸、ジエチルマロン酸、メチルイソプロピルマロン酸、メチルイソブチルマロン酸、メチルマロン酸、エチルマロン酸、*n*-プロピルマロン酸、イソプロピルマロン酸、
10 *n*-ブチルマロン酸、イソブチルマロン酸、シクロブチルマロン酸、シクロペンチルマロン酸、シクロヘキシルマロン酸などのジメチルエステル、ジエチルエステル、ジ-*n*-プロピルエステル、ジイソプロピルエステル、ジ-*n*-ブチルエステル、ジイソブチルエステル、ジ-*t*-ブチルエステル、ジ-*n*-ペンチルエステル、ジ-*n*-ヘプチルエステル、ジ-*n*-オクチルエステル、ジネオペンチル
15 ルエステルなどが挙げられる。また、これらの化合物はそれぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

- 上記マロン酸エステル類は、公知の方法、例えば、「実験化学講座第4版、22巻、59頁、丸善」記載の方法と同様な方法、即ち、マロン酸エステル合成により、あるいは「新実験化学講座、14巻-I I、931頁及び1003頁、丸
20 善」記載の方法と同様な方法、即ち、エステル交換反応により、製造することができる。

(d) ケイ素化合物

ケイ素化合物としては、一般式 (IX) で表されるケイ素化合物を用いることができる。



- 上記の一般式 (IX) において、Xはハロゲン原子を示し、これらの中で塩素原子及び臭素原子が好ましく、塩素原子が特に好ましい。 R^{15} は炭化水素基であって、飽和基や不飽和基であってもよいし、直鎖状のものや分枝鎖を有するもの、あるいは環状のものであってもよく、さらにはイオウ、窒素、酸素、ケイ素、
30 リンなどのヘテロ原子を有するものであってもよいが、好ましくは炭素数1～1

0個の炭化水素基、特にアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、アリール基及びアラルキル基などが好ましい。R¹⁵が複数存在する場合にはそれらは互いに同じでも異なってもよい。R¹⁵の具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、アリル基、ブテニル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基、フェニル基、トリル基、ベンジル基、フェネチル基などが挙げられる。tは0～4の整数を示す。

上記の一般式 (IX) で示されるケイ素化合物の具体例としては、四塩化ケイ素、メトキシトリクロロシラン、ジメトキシジクロロシラン、トリメトキシクロロシラン、エトキシトリクロロシラン、ジエトキシジクロロシラン、トリエトキシクロロシラン、プロポキシトリクロロシラン、ジプロポキシジクロロシラン、トリプロポキシクロロシランなどを挙げることができる。これらの中で特に四塩化ケイ素が好ましい。これらのケイ素化合物は、それぞれ単独で用いてもよく、また2種以上を組み合わせ用いてもよい。

この所望に応じて用いられる (d) 成分のケイ素化合物は、ケイ素化合物/マグネシウム化合物のモル比が、通常0.01以上、好ましくは0.10以上となる割合で用いられる。このモル比が0.01未満では触媒活性や立体規則性の向上効果が十分に発揮されない可能性や、生成ポリマー中の微粉量が多くなる可能性が生じる。

固体触媒成分 [A] の製造においては、化合物 (c) に加えて、それ以外の電子供与体を用いることができる。このような電子供与体としては、後述する電子供与性化合物 [C] や、アルコール類、有機酸を挙げることができる。

[B] 有機アルミニウム化合物

25 オレフィン重合用触媒で用いる有機アルミニウム化合物 [B] と同様である。

[C] 電子供与性化合物

オレフィン重合用触媒で用いる電子供与性化合物 [C] と同様である。

2. 固体触媒成分の調製

30 固体触媒成分 [A] の調製は、上記の (a) チタン化合物、(b) マグネシウ

ム化合物、(c) 電子供与体、及び必要に応じて(d) ケイ素化合物を接触させる。

公知の方法には、特開昭53-43094、特開昭55-135102、特開昭55-135103、特開昭56-18606記載の方法等が挙げられる。例えば、(1) マグネシウム化合物又はマグネシウム化合物と電子供与体との錯化合物を、電子供与体及び所望に応じて用いられる粉碎助剤などの存在下に粉碎して、チタン化合物と反応させる方法、(2) 還元能を有しないマグネシウム化合物の液状物と液状チタン化合物とを、電子供与体の存在下において反応させて、固体状のチタン複合体を析出させる方法、(3) 前記(1) 又は(2) で得られたものにチタン化合物を反応させる方法、(4) 前記(1) 又は(2) で得られたものに、さらに、電子供与体及びチタン化合物を反応させる方法、(5) マグネシウム化合物又はマグネシウム化合物と電子供与体との錯化合物を、電子供与体、チタン化合物及び所望に応じて用いられる粉碎助剤などの存在下で粉碎したのち、ハロゲン又はハロゲン化合物で処理する方法などによって調製することができる。

さらには、これらの方法以外の特開昭56-166205、特開昭57-63309、特開昭57-190004、特開昭57-300407、特開昭58-47003記載の方法等によっても、前記[A]の固体触媒成分を調製することができる。

上記のチタン化合物(b)の使用量は、上記のマグネシウム化合物(a)のマグネシウム1モルに対して、通常、0.5~100モル、好ましくは、1~50モルの範囲にするとよい。また、上記の電子供与体(c)の使用量は、上記のマグネシウム化合物(a)のマグネシウム1モルに対して、通常、0.01~10モル、好ましくは、0.05~1.0モルの範囲にするとよい。さらに、ハロゲン化合物として四塩化ケイ素を添加してもよい。

また、チタン化合物の接触を2回以上行い、触媒担体としての役割をするマグネシウム化合物に十分担持させるとよい。以上の接触で得られた固体触媒成分は、炭化水素などの不活性溶媒で洗浄してもよい。この不活性溶媒は、上記と同じでよい。また、この固体生成物は、乾燥状態又は炭化水素などの不活性溶媒中で保存することもできる。

上記の化合物 (a) ~ (d) の接触は、全成分を加えた後、120 ~ 150℃、好ましくは125 ~ 140℃の温度範囲にて行う。この接触温度が前記範囲外では、触媒活性や立体規則性の向上効果が十分に発揮されないことがある。また、接触は、通常、1分 ~ 24時間、好ましくは、10分 ~ 6時間行われる。

- 5 このときの圧力は、溶媒を使用する場合はその種類、接触温度などにより、その範囲は変化するが、通常、0 ~ 5 MPa (Gauge)、好ましくは0 ~ 1 MPa (Gauge) の範囲にて行う。また、接触操作中は、接触の均一性及び接触効率の面から攪拌を行うことが好ましい。

- 10 この接触手順については特に問わない。例えば、各成分を炭化水素などの不活性溶媒の存在下で接触させてもよいし、予め炭化水素などの不活性溶媒で各成分を希釈して接触させてもよい。この不活性溶媒としては、例えば、n-ペンタン、イソペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、オクタン、デカンなどの脂肪族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素又はこれらの混合物を挙げることができる。

- 15 さらに、チタン化合物の接触を2回以上行い、触媒担体としての役割をするマグネシウム化合物に十分担持させることが好ましい。接触操作において溶媒を使用するときは、チタン化合物1モルに対して、通常、5000ミリリットル以下、好ましくは、10 ~ 1000ミリリットルの溶媒を使用する。この比が前記範囲を逸脱すると接触の均一性や接触効率が悪化することがある。

- 20 以上の接触で得られた固体触媒成分は、100 ~ 150℃、好ましくは120 ~ 140℃の温度にて不活性溶媒で洗浄する。この洗浄温度が上記範囲外では、触媒活性や立体規則性の向上効果が十分に発揮されない。この不活性溶媒としては、例えば、オクタン、デカンなどの脂肪族炭化水素、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、テトラクロロエタン、クロロフルオロ炭素類などのハロゲン化炭化水素又はこれらの混合物を挙げることができる。これらのなかでは、脂肪族炭化水素が好ましく使用される。
- 25

洗浄方法及び圧力については、オレフィン重合用触媒と同様である。

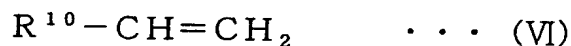
- 30 3. プロピレン-エチレン共重合体の製造方法

本発明のプロピレン-エチレンランダム共重合体の製造方法は、前記の触媒の存在下、エチレンとプロピレンとを共重合させる方法である。

本発明のプロピレン-エチレンブロック共重合体の製造方法は、プロピレンを重合させてポリプロピレン成分を形成する工程と、エチレンとプロピレンとを重合させてエチレン/プロピレン共重合体成分を形成する工程を含み、ポリプロピレン成分形成工程とエチレン/プロピレン共重合体成分形成工程の少なくともいずれか1つの工程において、前記の触媒を用いる方法である。好ましくは、両工程で、前記の触媒を用いる。

触媒の成分の使用量については、特に制限はないが、固体触媒成分 [A] は、
10 チタン原子に換算して、反応容積1リットル当たり、通常0.00005~1ミリモルの範囲になるような量が用いられ、有機アルミニウム化合物 [B] は、アルミニウム/チタン原子比が通常1~1000、好ましくは10~500の範囲になるような量が用いられる。この原子比が前記範囲を逸脱すると触媒活性が不十分となることがある。また、有機ケイ素化合物などの電子供与性化合物 [C]
15 は、電子供与性化合物 [C] /有機アルミニウム化合物 [B] のモル比が、通常0.001~5.0、好ましくは0.01~1.0の範囲になるような量が用いられる。このモル比が前記範囲を逸脱すると十分な触媒活性が得られないことがある。

さらに、重合時の触媒は予め α -オレフィンで予備重合を行ったものを用いてもよい。 α -オレフィンは一般式 (VI)



で表される α -オレフィンが好ましい。上記の一般式 (VI) において、 R^{10} は水素原子又は炭化水素基であって、炭化水素基では飽和基や不飽和基であってもよいし、直鎖状のものや分枝鎖を有するもの、あるいは環状のものであってもよい。
25

具体的にはエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、ビニルシクロヘキサン等を挙げることができる。これらのオレフィンは1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

30 前記オレフィンの中で、特にエチレン、プロピレンが好適である。また、ブタ

ジエンなどのジエン類、その他各種オレフィン類も用いることができる。本発明におけるプロピレンーエチレンランダム共重合においては、所望に応じ、先ずオレフィンの予備重合を行ったのち、本重合を行ってもよい。この場合、固体触媒成分 [A]、有機アルミニウム化合物 [B] 及び電子供与性化合物 [C] を、それぞれ所定の割合で混合してなる触媒の存在下に、オレフィンを通常 1 ~ 100℃ の範囲の温度において、常圧ないし 5 MPa (Gauge) 程度の圧力で重合させればよい。重合時間は 1 分 ~ 10 時間、好ましくは 10 分 ~ 5 時間である。

予備重合量は、固体触媒成分に対して通常、0.1 ~ 1000 重量%、好ましくは 1.0 ~ 500 重量%、より好ましくは、1.0 ~ 200 重量% 重合させればよい。予備重合量が上記範囲より大きくなると十分な触媒活性が得られないことがあり、小さくなると微粉が多くなることがある。

次いで [B]、[C] 成分と予備重合生成物との存在下に、プロピレンーエチレン共重合 (ランダム又はブロック共重合) をさせる。

本発明においては、エチレンとプロピレン以外に必要なに応じて少量の α -オレフィンを用いてもよい。 α -オレフィンとしては前記の α -オレフィンが挙げられる。さらに、ブタジエンなどのジエン類、その他各種のオレフィン類も必要に応じて用いることができる。

本発明の製造方法における重合形式については特に制限はなく、溶液重合、スラリー重合、気相重合、バルク重合等のいずれにも適用可能であり、さらに、重合方式としては回分式重合や連続式重合のどちらであってもよい。また、異なる条件での 2 段階重合や多段重合にも適用可能である。

プロピレンーエチレンブロック共重合体を製造する場合は、回分式重合や連続式重合のいずれも一般的にはまずプロピレン単独重合部を作り、次いで共重合部を作る。例えば連続式で製造する場合は、前段の重合槽に原料プロピレンガスに分子量調製剤の水素ガス、触媒を供給し、重合時間で重合量をコントロールしてプロピレン単独重合部を製造し、次いで後段の重合槽に移動してさらに原料プロピレンガスにエチレンガス、水素ガス、及び必要に応じて触媒を加え共重合部を製造し、ブロック共重合体を得ることが出来る。

本発明における共重合部の製造に際しては、エチレンは単独で用いるが、必要

に応じて前記一般式 (VI) で表わされる α -オレフィンを用いてもよい。さらに、ブタジエンなどのジエン類、その他各種のオレフィン類も必要に応じて用いることができる。

本発明のプロピレン-エチレン共重合体の製造方法における重合条件は、上述
5 のオレフィン重合と同様である。

分子量は、連鎖移動剤の添加、好ましくは水素の添加を行うことで調節することができる。また、窒素等の不活性ガスを存在させてもよい。また、エチレン分圧は共重合体中のエチレン単位含有量が所望の値になるように、エチレン供給量によって調製する。

10 また、本発明における触媒成分としては、[A]、[B] 及び [C] 成分を所定の割合で混合し、接触させたのち、ただちにエチレンとプロピレンを導入して重合をおこなってもよいし、接触後、0.2～3時間程度熟成させたのち、エチレンとプロピレンを導入して重合を行ってもよい。さらに、これらの触媒成分は不活性溶媒やプロピレンなどに懸濁して供給することができる。

15 重合後の後処理は、上述のオレフィン重合と同様である。

4. プロピレン-エチレンランダム共重合体

本発明のプロピレン-エチレンランダム共重合体は前記の製造方法により得られる重合体である。 ^{13}C -NMRより求めたエチレン含有量は、通常0.1～
20 10.0重量%、好ましくは0.5～7.0重量%である。この範囲より高いと昇温分別法における0℃可溶部量が増加し、ブロッキング性が悪化することがある。低いとヒートシール温度が下がらない傾向を示す。

また、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した分子量分布 (M_w/M_n) は、通常3.5～5.0、好ましくは3.5～4.5であり、こ
25 れより広くなるとブロッキング性が悪化し、狭くなると成形性が悪化する場合がある。

さらに、通常JIS-K7210に準拠し、230℃、2.16kgにて測定したメルトフローレート (MFR) は、0.01～1000g/10分、好ましくは0.1～500g/10分、さらに好ましくは1～100g/10分であ
30 る。MFRがこの範囲より大きくなると衝撃性が低下し、小さくなると成形が困

難になる。

重合活性は、 350 kg/g-Ti 以上であることが好ましく、 500 kg/g-Ti 以上であることがより好ましく、 700 kg/g-Ti 以上であることが特に好ましい。

5

5. プロピレンーエチレンブロック共重合体

本発明のプロピレンーエチレンブロック共重合体は、JIS-K7210に準拠し、 230°C 、 2.16 kg にて測定したメルトフローレート（MFR）が通常 $0.1\sim500\text{ g/10分}$ 、好ましくは $0.1\sim100\text{ g/10分}$ 、より好ましくは、 $10\sim20\text{ g/10分}$ である。

10

MFRがこの範囲より大きくなると衝撃性が低下し、小さくなると成形が困難になることがある。

また、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した分子量分布（ M_w/M_n ）が通常 $3.5\sim5.0$ 、好ましくは $3.5\sim4.5$ である。

15 M_w/M_n が小さくなると流動性が低下し成形性が悪化する場合がある。また、大きくなると低分子量成分が増加し、透明性が低下傾向を示す。

本発明のプロピレンーエチレンブロック共重合体は、 25°C におけるキシレン可溶成分（非晶部とも言う）量が $5\sim50$ 重量%であることが好ましい。この範囲より大きくなると剛性が低下し、小さくなると耐衝撃性が低下する傾向を示す。また、非晶部のエチレン含有量が $15\sim50$ モル%であることが好ましい。この範囲より逸脱するとゴムの分散性が悪くなる場合があり、この場合、剛性、耐衝撃性等の物性が低下する。

20

本発明のプロピレンーエチレンブロック共重合体は、曲げ弾性率が、 800 MPa (Gauge) 以上であることが好ましく、 1000 MPa (Gauge) 以上であることがより好ましい。

25

常温アイゾット衝撃強度は、 7 kJ/m^2 以上であることが好ましい。

低温アイゾット衝撃強度は、 4 kJ/m^2 以上であることが好ましく、 6 kJ/m^2 以上であることがより好ましい。

30 次に、実施例により本発明を具体的に示すが、本発明は下記の実施例に限定さ

れるものではない。

[オレフィン重合の実施例]

物性の評価方法は以下の通りであった。

- (1) 触媒活性：製造した固体触媒成分を十分に乾燥後、これを精秤し、3 N 硫酸を用いて十分に脱灰した。その後、不溶物を濾過し、濾液にマスキング剤としてリン酸を加え、さらに3%過酸化水素水を添加して発色させた溶液の420 nmでの吸光度をFT-IRを用いて測定してTi濃度を求め、固体触媒成分中のTi担持量を算出した。このTi担持量を基にチタン1 g当たりの触媒活性を算出した。
- 10 (2) $[\eta]$ ：(株) 離合社のVMR-053型自動粘度計を用い、テトラリン溶媒中135℃において測定した。
- (3) $[mmmm]$ ：得られたオレフィン重合体を1, 2, 4-トリクロロベンゼンと重ベンゼンの90:10(容量比)混合溶液に溶解し、 ^{13}C -NMR(日本電子(株)製、商品名:LA-500)を用いて、130℃でプロトン完全
- 15 デカップリング法により測定したメチル基のシグナルを用いて定量した。
- 尚、 $[mmmm]$ とは、エイ・ザンベリ(A. Zambelli)等がマクロモレキュールズ(Macromolecules)誌第6巻925頁(1973)で提案した、 ^{13}C -NMRスペクトルから求められるポリプロピレン分子鎖中のペンタッド単位におけるアイソタクチック分率を意味する。
- 20 また、 ^{13}C -NMRスペクトルのピークの帰属決定法は、エイ・ザンベリ(A. Zambelli)等のマクロモレキュールズ(Macromolecules)誌第8巻687頁(1975)で提案された帰属に従った。
- (4) アルコキシ基含有マグネシウム化合物(ii)の平均粒径：マグネシウム化合物(ii)を炭化水素中に懸濁した状態において、光透過法により平均粒径を測定した。求めた粒径分布を対数正規確率紙上にプロットし、50%粒子径を平均
- 25 粒径とした。
- (5) ポリオレフィンパウダーの粒子形態(平均粒径、粗分量、微分量)：篩を用いて測定した粒径分布を対数正規確立紙上にプロットし、50%粒子径を平均粒径として求めた。また、2, 830 μm 以上のパウダーを粗分とし、250
- 30 μm 以下のパウダーを微分として、これらの量を求めた。

実施例 1

(1) アルコキシ基含有マグネシウム化合物の製造

- 内容積約 6 リットルの攪拌機付ガラス製反応器を窒素ガスで十分に置換した後、
- 5 エタノール約 2, 430 g、金属マグネシウム 160 g (6.6 モル)、及びヨウ素 15 g (0.12 グラム原子) を投入し、攪拌しながら還流条件下で系内から水素ガスの発生がなくなるまで加熱下で反応させ、ジエトキシマグネシウムを得た。

(2) 固体触媒成分の製造

- 10 内容積 0.5 リットルの攪拌機付きの三口フラスコを窒素ガスで置換した後、脱水オクタン 80 ミリリットル、(1) で製造したジエトキシマグネシウム 16 g を加えて 40℃ に加熱し、四塩化チタン 77 ミリリットルを滴下し、90℃ まで昇温し、*n*-ブチルマロン酸ジエチル 2.8 ミリリットルを加えた。この溶液を内温 125℃ で 2 時間攪拌して接触操作を行い、その後、脱水オクタンで
- 15 十分洗浄した。その後、四塩化チタンを 122 ミリリットル加え、内温 125℃ で 2 時間攪拌して接触操作を再度行った後、脱水オクタンで十分洗浄して固体触媒成分を得た。

(3) プロピレン重合

- 内容積 1 リットルの攪拌機付きステンレス製オートクレーブを十分乾燥し、窒素置換の後、室温で脱水処理したヘプタン 400 ミリリットルを加えた。これに
- 20 トリエチルアルミニウム 2.0 ミリモル、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン 0.25 ミリモル、(2) で製造した固体触媒成分を Ti 原子換算で 0.0025 ミリモル加え、水素を 0.1 MPa G 張り込み、続いてプロピレンを導入しながら 80℃、全圧 0.8 MPa G まで昇温昇圧してから、1 時間重合を行っ
- 25 た。

その後、降温、脱圧し、内容物を取り出し、2 リットルのメタノールに投入し、触媒失活を行った。それを濾別し、真空乾燥して、プロピレン重合体を得た。得られたプロピレン重合体については、固有粘度及び立体規則性を測定した。結果を表 1 に示す。

30 比較例 1

(1) 固体触媒成分の製造

窒素で置換した内容積500ミリリットルの攪拌器付三つ口フラスコに塩化マグネシウム（無水物）13.3g、デカン70ミリリットル及び2-エチルヘキシルアルコール65.5ミリリットル（0.42モル）を投入、130℃で2
5 時間加熱反応を行い均一溶液とした。その後、この溶液に無水フタル酸3.12gを添加し、130℃でさらに1時間攪拌混合を行い、無水フタル酸を上記の均一溶液に溶解させた。

このようにして得られた均一溶液を室温まで冷却した後、-20℃に保持された四塩化チタン373ミリリットル中に1時間にわたって全量滴下した。滴下
10 後、得られた均一溶液の温度を4時間かけて110℃に昇温し、110℃に達したところでn-ブチルマロン酸ジエチル2.3ミリリットルを添加し、その後110℃に保ちながら2時間攪拌した。

2時間の反応終了後、熱時濾過して固体部を採取し、この固体部を275ミリ
15 リットルの四塩化チタンで再懸濁させた後、再び110℃で2時間、加熱反応を行った。

反応終了後、再び熱濾過して固体部を採取し、110℃のデカン及びヘキサンを用いて洗浄した。この洗浄を、洗浄液中にチタン化合物が検出されなくなるまで行い、固体触媒成分を得た。

(2) プロピレン重合

20 実施例1において、上記(1)で得られた固体触媒成分を使用した以外は、実施例1と同様にプロピレンの重合を行い、評価した。結果を表1に示す。

実施例2

(1) 固体触媒成分の製造

内容積0.5リットルの攪拌機付きの三つ口フラスコを窒素ガスで置換した後、
25 脱水オクタン80ミリリットル、実施例1の(1)で製造したジエトキシマグネシウム16gを加えて40℃に加熱し、四塩化ケイ素2.4ミリリットルを加えて20分攪拌した後、n-ブチルマロン酸ジエチル1.8ミリリットルをさらに加えた。この溶液を65℃まで昇温してから四塩化チタン77ミリリットルを滴下し、内温125℃で、2時間攪拌して接触操作を行い、その後、脱水オ
30 クタンで十分洗浄した。その後、四塩化チタンを122ミリリットル加え、内温

1 2 5℃で、2時間攪拌して再度接触操作を行った後、脱水オクタンで十分洗浄を行い、固体触媒成分を得た。

(2) プロピレン重合

- 実施例1において、上記(1)で得られた固体触媒成分を使用した以外は、実施例1と同様にプロピレンの重合を行い、評価した。結果を表1に示す。

実施例3

(1) 固体触媒成分の製造

- 実施例1において、シクロヘキシルメチルジメトキシシランの代わりにシクロヘキシルイソブチルジメトキシシランを使用した以外は、実施例1と同様に固体触媒成分を製造した。

(2) プロピレン重合

実施例1において、上記(1)で得られた固体触媒成分を使用した以外は、実施例1と同様にプロピレンの重合を行い、評価した。結果を表1に示す。

比較例2

- 15 (1) 固体触媒成分の製造

実施例1において、n-ブチルマロン酸ジエチルの代わりにシクロペンチルマロン酸ジブチルを使用した以外は、実施例1と同様に固体触媒成分を製造した。

(2) プロピレン重合

- 実施例1において、上記(1)で得られた固体触媒成分を使用した以外は、実施例1と同様にプロピレンの重合を行い、評価した。結果を表1に示す。

表 1

	触媒活性 (kg-pp/g-Ti)	重合体性状		モルフォロジー			
		$[\eta]$ (dl/g)	$[\text{mmmm}]$ (%)	化合物 (ii) 平均粒径 (μm)	ポリマー 平均粒径 (μm)	ポリマー 粗分量 (%)	ポリマー 微分量 (%)
実施例 1	278	0.96	92.9	59	1030	0.1	7.6
実施例 2	252	0.98	93.4	62	1100	0.3	3.6
実施例 3	293	0.98	94.3	58	1060	0.3	6.1
比較例 1	192	0.95	93	25	260	0.1	85
比較例 2	216	1.02	93.5	61	1090	0.3	8.9

[プロピレン-エチレンランダム共重合の実施例]

5 物性の評価方法は以下の通りであった。

(1) $[\eta]$ の測定

(株) 離合社の VMR-053 型自動粘度計を用い、テトラリン溶媒中 135℃において測定した。

(2) M_w/M_n の測定

10 以下の装置及び条件で測定した。

GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) 測定装置

カラム : 昭和電工社製 Shodex UT806L

赤外検出器 : 液体クロマトグラム用 IR 検出器

赤外検出フローセル : KBr セル (光路長 1 mm)

15 測定条件

溶媒 : o-ジクロロベンゼン

測定温度 : 135℃

流速 : 1.0 ミリリットル/分

試料濃度 : 2 ミリグラム/ミリリットル

注入量 : 200 μ リットル

赤外吸収波長 : 3.42 μ m

(3) 昇温分別法における0℃可溶成分量および溶出曲線ピーク温度

重合により得られたポリプロピレンについて、昇温遊離分離法により求めた。

- 5 試料調製は、常温でo-ジクロロベンゼン10ml中にポリマー75mgを秤量し、135～150℃で1hr攪拌し溶解させる。カラム内に試料溶液を135℃の条件下で0.5ml注入後、10℃/hrで0℃まで徐冷してポリマーを充填剤表面に結晶化させる。その際結晶化せずに残ったポリマーの量を0℃可溶成分量とした。

- 10 (4) ^{13}C -NMRによるエチレン含有量の測定

エチレン単位含有量は、下記の方法により求めた。即ち、試料について下記に示す ^{13}C -NMRの測定を行い、そのスペクトルにおける35～21ppm〔テトラメチルシラン(TMS)化学シフト基準〕領域の7本のピーク強度から、エチレン(E)、プロピレン(P)のtriad連鎖分率(モル%)を次式により

- 15 計算した。

$$f_{EEP} = [K(T_{\delta\delta}) / T] \times 100$$

$$f_{PPE} = [K(T_{\beta\delta}) / T] \times 100$$

$$f_{EEE} = [K(S_{r\delta}) / 4T + K(S_{\delta\delta}) / 2T] \times 100$$

$$f_{PPP} = [K(T_{\beta\beta}) / T] \times 100$$

20 $f_{PEE} = [K(S_{\beta r}) / T] \times 100$

$$f_{PEP} = [K(S_{\beta\beta}) / T] \times 100$$

ただし、 $T = K(T_{\delta\delta}) + K(T_{\beta\delta}) + K(S_{r\delta}) / 4T + K(S_{\delta\delta}) / 2 + K(T_{\beta\beta}) + K(S_{\beta r}) + K(S_{\beta\beta})$ を示す。又、ここで例えば、 f_{EPE} はEPE triad連鎖分率(モル%)を、 $K(T_{\delta\delta})$ は $T_{\delta\delta}$ 炭素に帰属されるピークの積分強度を示す。

- 25

次に、エチレン単位含有量(重量%)は上記triad連鎖分率を用いて次式により計算した。

$$\begin{aligned} \text{エチレン単位含有量(重量\%)} = & 28 \{ 3f_{EEE} + 2(f_{PEE} + f_{EPE}) + f_{PPE} \\ & + f_{PEP} \} \times 100 / [28 \{ 3f_{EEE} + 2(f_{PEE} + f_{EPE}) + f_{PPE} + f_{PE} \\ & + f_{PP} \} + 42 \{ 3f_{PPP} + 2(f_{PPE} + f_{PEP}) + f_{EPE} + f_{PEE} \}] \end{aligned}$$

30

< ^{13}C -NMR測定>

NMR試料管に試料220mgを採取し、これに1, 2, 4-トリクロロベンゼン/重ベンゼン混合溶媒(容量比90/10)3ミリリットルを加えたのち、

5 カップをして130℃で均一に溶解後、次に示す測定条件にて ^{13}C -NMR

装置 : 日本電子(株)製JNM-EX400

パルス幅 : 9 μS (45°)

パルス繰り返し時間 : 4秒

スペクトル幅 : 20000Hz

10 測定温度 : 130℃

積算回数 : 1000~10000回

実施例4

(1) 固体触媒成分の調製

15 内容積約6リットルの攪拌器付ガラス製反応器を窒素ガスで十分に置換したのち、エタノール約2430g、金属マグネシウム160g及びヨウ素16gを投入し、かきまぜながら還流条件下で系内から水素ガスの発生がなくなるまで加熱下で反応させ、固体状マグネシウム化合物(ジエトキシマグネシウム)を得た。

次に、窒素で置換した内容積5リットルの攪拌器付三つ口フラスコにジエトキシ
20 シマグシウム16gを投入する。さらに脱水処理したオクタンを80ミリリットル加えた。40℃に加熱し、四塩化ケイ素2.4ミリリットルを加え、20分間攪拌し、n-ブチルマロン酸ジエチルを2.7ミリリットル加えた。溶液を80℃まで昇温し、引き続き四塩化チタンを滴下ロートを用いて77ミリリットル滴下した。内温を125℃として2時間接触させた。

25 その後、攪拌を停止して固体を沈降させ、上澄みを抜き出した。100ミリリットルの脱水オクタンを加え、攪拌しながら125℃まで昇温し、1分間保持した後、攪拌を停止して固体を沈降させ、上澄みを抜き出した。この洗浄操作を7回繰り返した。さらに四塩化チタンを122ミリリットル加え、内温を125℃とし、2時間接触させた。その後、125℃の脱水オクタンによる洗浄
30 6回繰り返し、固体触媒成分を得た。

(2) 重合方法

内容積1リットルの攪拌器付きステンレス製オートクレーブを充分乾燥し、窒素置換の後、内部に脱水処理したヘプタン380mlを加え、攪拌しながら80℃に昇温した。プロピレン、エチレン、水素を流量比(1/min)で9.90:0.10:0.814になるように調製して系内に導入しながら、同時に系外に排出し系内の圧力が0.4MPa(Gauge)に保たれるようにした。触媒供給管を充分窒素置換した後、脱水処理したヘプタン20ml、トリエチルアルミニウム0.6mmol、ジシクロペンチルジメトキシシラン(DCPDMS)0.075mmol、上記の重合触媒成分をTi原子当たりとして0.0015mmolになるように加え、窒素で系内に圧入した。温度80℃、系内の圧力を0.4MPa(Gauge)に保ちながら1時間重合した。メタノールで反応を停止後、内容物をメタノール中に取り出し、真空乾燥し、プロピレン-エチレン共重合体を得た。得られた結果を表2-1に示す。

実施例5

15 プロピレン流量を9.83(1/min)、エチレン流量を0.17(1/min)、水素流量を0.720(1/min)に変えたこと以外は実施例4と同様に行った。結果を表2-1に示す。

実施例6

20 プロピレン流量を9.69(1/min)、エチレン流量を0.31(1/min)、水素流量を0.810(1/min)に変えたこと以外は実施例4と同様に行った。結果を表2-1に示す。

実施例7

25 固体触媒成分調製時に用いる電子供与体をn-ブチルマロン酸ジエチル2.7mlからジメチルマロン酸ジブチル3.1mlに変えた以外は実施例4と同様に行った。結果を表2-1に示す。

実施例8

用いる触媒を実施例7で調製したものに代えた以外は実施例5と同様に行った。結果を表2-1に示す。

実施例9

30 固体触媒成分調製時に用いる電子供与体をn-ブチルマロン酸ジエチル2.7

m l からシクロペンチルマロン酸ジブチル 3. 6 m l に変えた以外は実施例 4 と同様にを行った。結果を表 2 - 1 に示す。

実施例 10

用いる触媒を実施例 9 で調製したものに变えた以外は実施例 5 と同様にを行った。

5 結果を表 2 - 1 に示す。

表 2 - 1

固体触媒成分	電子供与体	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
	反応温度	com. A	com. A	com. A	com. B	com. B	com. C	com. C
	°C	125	125	125	125	125	125	125
	洗浄温度	125	125	125	125	125	125	125
重合条件	重合時間	60	60	60	60	60	60	60
	重合温度	80	80	80	80	80	80	80
	プロピレン流量	9.90	9.83	9.69	9.90	9.83	9.90	9.83
	エチレン流量	0.10	0.17	0.31	0.10	0.17	0.10	0.17
	水素流量	0.814	0.720	0.810	0.814	0.720	0.814	0.720
	全圧	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	触媒	0.0015	0.0015	0.0015	0.0015	0.0015	0.0015	0.0015
	TEA	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
	ケイ素化合物	DCP	DCP	DCP	DCP	DCP	DCP	DCP
	ケイ素化合物	0.075	0.075	0.075	0.075	0.075	0.075	0.075
重合結果	重合活性	kg/g - Ti	740	1160	520	790	500	770
	エチレン含有量	1.2	2.6	4.4	1.1	2.2	1.2	2.3
	[η]	1.68	1.71	1.61	1.69	1.76	1.76	1.76
	Mw/Mn	4.42	4.56	4.38	4.38	4.61	4.38	4.63
	0°C可溶成分量	0.80	0.92	1.44	0.79	0.89	0.80	0.90

com. A

ブチルマロン酸ジエチル

com. B

ジメチルマロン酸ジブチル

com. C

シクロペンチルマロン酸ジブチル

DCP

ジシクロペンチルジメトキシシラン

TEA

トリエチルアルミニウム

実施例 1 1

固体触媒成分調製時に用いる電子供与体を n -ブチルマロン酸ジエチル 2.7 ml からシクロブタン-1, 1-ジカルボン酸ジブチルエステル 3.2 ml に変えた以外は実施例 4 と同様に行った。得られた結果を表 2-2 に示す。

5 実施例 1 2

用いる触媒を実施例 1 1 で調製したものに变えた以外は実施例 5 と同様に行った。結果を表 2-2 に示す。

実施例 1 3

- 重合時に用いるシラン化合物をジシクロペンチルジメトキシシラン (DCPD MS) からシクロヘキシルイソブチルジメトキシシランに変えた以外は実施例 5 と同様に行った。結果を表 2-2 に示す。

実施例 1 4

(1) 固体触媒成分の調製

- 窒素で置換した内容積 500 ml の攪拌器付三つ口フラスコに塩化マグネシウム (無水物) 13.3 g、デカン 70 ml 及び 2-エチルヘキシルアルコール 65.5 ml (0.42 mol) を投入、130℃で2時間加熱反応を行い均一溶液とした。その後、この溶液に無水フタル酸 3.12 g を添加し、130℃にてさらに1時間攪拌混合を行い、無水フタル酸を上記の均一溶液に溶解させた。

- このようにして得られた均一溶液を室温まで冷却した後、-20℃に保持された四塩化チタン 373 ml 中に1時間にわたって全量滴下した。滴下後、得られた均一溶液の温度を4時間かけて110℃に昇温し、110℃に達したところで n -ブチルマロン酸ジエチル 3.4 ml を添加し、その後110℃に保ちながら2時間攪拌した。

- 2時間の反応終了後熱時濾過にて固体部を採取し、この固体部を275 ml の四塩化チタンにて再懸濁させた後、再び110℃で2時間、加熱反応を行った。

反応終了後、再び熱濾過にて固体部を採取し、110℃のデカン及びヘキサンを用いて洗浄した。この洗浄を、洗浄液中にチタン化合物が検出されなくなるまで行い、固体触媒成分を得た。

(2) 重合方法

- 30 実施例 4 と同様の重合方法で行った。結果を表 2-2 に示す。

実施例 15

(1) 予備重合

窒素置換した内容積 1 リットルの攪拌器付三つ口フラスコに実施例 4 で用いた固体触媒 48 g を投入した。

- 5 さらに脱水処理したヘプタン 400 ml を加えた。10℃に加熱し、トリエチルアルミニウム 2.7 ml とジシクロペンチルジメトキシシラン 2.0 ml を加えた。これにプロピレンガスを常温で流通させ 4 時間反応させた。その後、脱水ヘプタンを用いて固体成分を充分洗浄し、予備重合量 41% の予備重合触媒を得た。

10 (2) 重合

実施例 4 と同様に行った。結果を表 2-2 に示す。

比較例 3

- 固体触媒成分調製時に用いる電子供与体を n-ブチルマロン酸ジエチルからジイソブチルマロン酸ジエチルに変えたこと以外は実施例 4 と同様にして、固体触媒成分の調製を行った。次に、表 2-2 に示す条件で重合を行った。結果を表 2-2 に示す。

比較例 4

- 固体触媒成分調製時に用いる電子供与体を n-ブチルマロン酸ジエチルからジイソブチルマロン酸ジエチルに変えたこと以外は実施例 14 と同様にして、固体触媒成分の調製を行った。次に、表 2-2 に示す条件で重合を行った。結果を表 2-2 に示す。

表 2 - 2

固体触媒成分	電子供与体	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	比較例3	比較例4
		com. E	com. E	com. A	com. A	com. A	com. D	com. D
反応温度	℃	125	125	125	110	125	125	110
洗浄温度	℃	125	125	125	110	125	125	110
重合条件	重合時間	60	60	60	60	60	60	60
	重合温度	80	80	80	80	80	80	80
	プロピレン流量	9.90	9.83	9.83	9.90	9.90	9.78	9.78
	エチレン流量	0.10	0.17	0.17	0.10	0.10	0.22	0.22
	水素流量	0.814	0.720	0.720	0.814	0.814	0.090	0.090
	全圧	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	触媒	0.0015	0.0015	0.0015	0.0015	0.0015	0.0015	0.0015
	TEA	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
	ケイ素化合物	DCP	DCP	CHB	DCP	DCP	DCP	DCP
	ケイ素化合物	0.075	0.075	0.075	0.075	0.075	0.075	0.075
重合結果	重合活性	510	760	710	370	390	320	260
	エチレン含有量	1.1	2.3	2.6	1.2	1.2	1.6	1.7
	[η]	1.75	1.72	1.65	1.70	1.71	1.60	1.61
	Mw/Mn	4.40	4.58	4.40	4.47	4.41	4.46	4.42
	0℃可溶成分量	0.98	0.90	0.98	0.81	0.82	1.10	1.20

com. A

com. D

com. E

DCP

CHB

TEA

ブチルマロン酸ジエチル

ジイソブチルマロン酸ジエチル

シクロブチル-1, 1-ジカルボン酸ジブチルエステル

ジシクロペンチルジメトキシシラン

シクロヘキシルイソブチルジメトキシシラン

トリエチルアルミニウム

上記表 2-1 及び 2-2 から、実施例 4~15 は、比較例 3, 4 に比べ、重合活性が高くなっていることがわかる。

また、0℃可溶成分量は、非結晶性のポリマーであり、プロピレン-エチレンランダム共重合体中のエチレン含有量の増加に伴い増加するが、実施例 5, 8, 10 と比較例 3, 4 を比較すると、前者の方がエチレン含有量が多いにもかかわらず、0℃可溶成分量が少なくなっている。

[プロピレン-エチレンブロック共重合の実施例]

物性の評価方法は以下の通りであった。

10 (1) MFR の測定

JIS-K7210 に準拠し、230℃、荷重 2.16 kg にて測定した。

(2) 常温キシレン可溶成分量の測定

常温 (25℃) キシレン可溶成分及び不溶成分は、次のようにして求めた。

①試料を 5 ± 0.05 g 精秤して 1000 ミリリットルナス型フラスコに入れ、
15 さらに BHT (酸化防止剤) 1 ± 0.05 g を添加したのち、回転子及びパラキシレン 700 ± 10 ミリリットルを投入した。

②次いでナス型フラスコに冷却器を取り付け、回転子を作動させながら、 140 ± 5 ℃ のオイルバスでフラスコを 120 ± 30 分間加熱して、試料をパラキシレンに溶解させた。

20 ③次に、1000 ミリリットルビーカーにフラスコの内容物を注いだのち、ビーカー内の溶液をスターラーで攪拌しながら、室温 (25℃) になるまで放冷 (8 時間以上) 後、析出物を金網でろ取した。

④ろ液は、さらにろ紙にてろ過したのち、このろ液を 3000 ミリリットルビーカーに收容されたメタノール 2000 ± 100 ミリリットル中に注ぎ、この
25 液を室温 (25℃) にてスターラーで攪拌しながら、2 時間以上放置した。

⑤次いで析出物を金網でろ取したのち、5 時間以上風乾後、真空乾燥機にて 100 ± 5 ℃ で $240 \sim 270$ 分間乾燥して、25℃キシレン可溶成分を回収した。

⑥一方、上記③において金網でろ取した析出物を、再度上記①及び②の方法に
30 準じてパラキシレンに溶解したのち、3000 ミリリットルビーカーに收容され

たメタノール2000±100ミリリットル中に素早く熱いまま移し、2時間以上スターラーで攪拌後、一晚室温（25℃）にて放置した。

- ⑦次いで析出物を金網でろ取したのち、5時間以上風乾後、真空乾燥機にて100±5℃で240～270分間乾燥して、25℃キシレン不溶成分を回収した。

一方、25℃キシレンに対する可溶成分の含有量（w）は、試料重量をA g、前記⑤で回収した可溶成分の重量をC gとすれば、

$$w（重量\%）=100\times C/A$$

で表され、また不溶成分の含有量は（100-W）重量％で表される。

10 （3）耐衝撃強度の測定

J I S K 7 1 1 0 に準拠して、射出成形にて製造した試験片を使用し、23℃、-30℃でのノッチつきアイゾット衝撃強度を測定した。

（4）曲げ弾性率の測定

J I S K 7 2 1 0 に準拠して、曲げ弾性率を測定した。

- 15 $[\eta]$ の測定、 M_w/M_n の測定、常温（25℃）キシレン可溶成分の ^{13}C -NMRによるエチレン含有量の測定については、プロピレン-エチレンランダム共重合の実施例と同じである。

実施例 16

20 （1）固体触媒成分の調製

内容積約6リットルの攪拌器付ガラス製反応器を窒素ガスで十分に置換したのち、含水量100ppmのエタノール約2430g、金属マグネシウム160g及びヨウ素16gを投入し、かきまぜながら還流条件下で系内から水素ガスの発生がなくなるまで加熱下で反応させ、固体状マグネシウム化合物（ジエトキシマ
25 グネシウム）を得た。

- 次に、窒素で置換した内容積5リットルの攪拌器付三つ口フラスコにジエトキシマグネシウム16gを投入する。さらに脱水処理したオクタンを80ミリリットル加えた。40℃に加熱し、四塩化ケイ素2.4ミリリットルを加え、20分間攪拌し、n-ブチルマロン酸ジエチルを2.7ミリリットル加えた。溶液を8
30 0℃まで昇温し、引き続き四塩化チタンを滴下ロートを用いて77ミリリット

ル滴下した。内温を125℃として2時間接触させた。

その後、攪拌を停止して固体を沈降させ、上澄みを抜き出した。100ミリリットルの脱水オクタンを加え、攪拌しながら125℃まで昇温し、1分間保持した後、攪拌を停止して固体を沈降させ、上澄みを抜き出した。この洗浄操作を
5 7回繰り返した。さらに四塩化チタンを122ミリリットル加え、内温を125℃とし、2時間接触させた。その後、125℃の脱水オクタンによる洗浄を6回繰り返し、固体触媒成分を得た。

(2) 重合方法

窒素ガスで充分乾燥し、次いでプロピレンガスで置換された内容積5リットルの攪拌装置付きステンレス製オートクープを70℃に保ち、プロピレンガスで
10 0.05MPa (Gauge) に昇圧した。この状態で水素ガスを0.48MPa (Gauge) 張り込み、さらにプロピレンガスで2.8MPa (Gauge) まで徐々に昇圧した。

次いで、窒素ガスで置換された60ミリリットルの触媒投入管にヘプタン20
15 ミリリットル、トリエチルアルミニウム4.0ミリモル、ジシクロペンチルジメトキシシラン1ミリモル、固体触媒成分をTi原子当たり0.02ミリモルそれぞれ採取後、オートクープに投入し、全圧が2.8MPa (Gauge) となるようにプロピレンを注入し、60分間重合した。

その後、外気圧まで脱圧して、一旦真空脱気し、次いでエチレンガス／プロピ
20 レンガスを4.7 : 5.3のモル比の割合で1MPa (Gauge) 張り込み、70℃、1MPa (Gauge) に保ち20分間プロピレン－エチレン共重合を行った。その後、外気圧まで脱圧し、常温まで降温した後、オートクープを開放し、生成ポリマーパウダーを回収した。得られたブロックポリプロピレンパウダーに中和剤として、ステアリン酸カルシウム（日本油脂（株）製）を100
25 0ppm、DHT-4A（協和化学（株）製）を1500ppm、酸化防止剤としてP-E P Q（クラリアント（株）製）を750ppm、イルガノックス1010（チバ・スペシャルティケミカルズ（株）製）を1500ppm、結晶核剤としてPTBBA-A1（大日本インキ化学工業（株）製）を2000ppm加え、よく混合させた後、20mm単軸混練押出機にて熔融混練造拉し、ペレット
30 を作成した。ペレットの一部用いて所定の構造解析を行い、残りのペレットを用

い射出成形して試験片を作成し物性測定を行った。得られた結果を表 3-1 に示す。

実施例 17

二段目の共重合時間を 40 分としたこと以外は実施例 16 と同様に行った。結果を表 3-1 に示す。

実施例 18

一段目の重合時間を 30 分としたこと以外は実施例 17 と同様に行った。結果を表 3-1 に示す。

実施例 19

二段目のエチレン-プロピレンのモル比を 2.7 : 7.3 にし重合時間を 60 分にしたこと以外は実施例 16 と同様に行った。結果を表 3-1 に示す。

実施例 20

固体触媒成分調製時用いる電子供与体を n-ブチルマロン酸ジエチル 2.7 ml からジメチルマロン酸ジブチル 3.1 ml に変えた以外は実施例 16 と同様に行った。結果を表 3-1 に示す。

実施例 21

用いる触媒を実施例 20 で調製したものに变えた以外は実施例 17 と同様に行った。結果を表 3-1 に示す。

実施例 22

固体触媒成分調製時用いる電子供与体を n-ブチルマロン酸ジエチル 2.7 ml からシクロペンチルマロン酸ジブチル 3.6 ml に変えた以外は実施例 16 と同様に行った。結果を表 3-1 に示す。

実施例 23

用いる触媒を実施例 22 で調製したものに变えた以外は実施例 17 と同様に行った。結果を表 3-1 に示す。

表 3 - 1

固体触媒成分	電子供与体	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23
	反応温度	com. A	com. A	com. A	com. A	com. B	com. B	com. C	com. C
	°C	125	125	125	125	125	125	125	125
一段目	洗浄温度	125	125	125	125	125	125	125	125
	重合時間	60	60	30	60	60	60	60	60
	重合温度	70	70	70	70	70	70	70	70
	水素圧	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48
	全圧	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
	触媒	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
	TEA	4	4	4	4	4	4	4	4
	ケイ素化合物	DCP	DCP	DCP	DCP	DCP	DCP	DCP	DCP
二段目	ケイ素化合物	1	1	1	1	1	1	1	1
	重合時間	20	40	40	60	20	40	20	40
	重合温度	70	70	70	70	70	70	70	70
	C2 : C3	4.7 : 5.3	4.7 : 5.3	4.7 : 5.3	2.7 : 7.3	4.7 : 5.3	4.7 : 5.3	4.7 : 5.3	4.7 : 5.3
	全圧	1	1	1	1	1	1	1	1
重合結果	MFR	16.5	15.8	16.0	15.3	16.2	14.8	16.0	15.3
	[η]	1.52	1.50	1.50	1.52	1.49	1.50	1.52	1.50
	Mw/Mn	4.38	4.19	4.43	4.33	4.47	4.56	4.37	4.26
	非晶部	17.6	21.8	32.5	20.8	18.0	20.9	17.8	20.8
	エチレン含有量	40.2	42.0	40.5	25.1	41.5	40.9	41.7	42.0
	曲げ弾性率	1360	1100	870	1100	1330	1090	1400	1080
	常温Izod	7.3	14.6	66.5	21.5	7.6	15.2	7.3	14.8
	低温Izod	4.2	6.7	20.6	6.6	4.4	6.5	4.4	6.3

com. A ブチルマロン酸ジエチル
 com. B ジメチルマロン酸ジブチル
 com. C シクロペンチルマロン酸ジブチル
 DCP ジシクロペンチルジメトキシシラン
 TEA トリエチルアルミニウム

実施例 2 4

固体触媒成分調製時に用いる電子供与体をn-ブチルマロン酸ジエチル2.7 ml からシクロブタン-1, 1-ジカルボン酸ジブチルエステル3.2 ml に変えた以外は実施例 1 6 と同様に行った。結果を表 3-2 に示す。

5 実施例 2 5

用いる触媒を実施例 2 4 で調製したものに变えた以外は実施例 1 7 と同様に行った。結果を表 3-2 に示す。

実施例 2 6

- 重合時に用いるシラン化合物をジシクロペンチルジメトキシシラン (DCPD MS) からシクロヘキシルイソブチルジメトキシシランに変えた以外は実施例 1 6 と同様に行った。結果を表 3-2 に示す。

実施例 2 7

(1) 固体触媒成分の調製

- 窒素で置換した内容積 500 ml の攪拌器付三口フラスコに塩化マグネシウム (無水物) 13.3 g、デカン 70 ml 及び 2-エチルヘキシルアルコール 65.5 ml (0.42 mol) を投入、130℃で2時間加熱反応を行い均一溶液とした。その後、この溶液に無水フタル酸 3.12 g を添加し、130℃にてさらに1時間攪拌混合を行い、無水フタル酸を上記の均一溶液に溶解させた。

- このようにして得られた均一溶液を室温まで冷却した後、-20℃に保持された四塩化チタン 373 ml 中に1時間にわたって全量滴下した。滴下後、得られた均一溶液の温度を4時間かけて110℃に昇温し、110℃に達したところでn-ブチルマロン酸ジエチル 3.4 ml を添加し、その後110℃に保ちながら2時間攪拌した。

- 2時間の反応終了後熱時濾過にて固体部を採取し、この固体部を275 ml の四塩化チタンにて再懸濁させた後、再び110℃で2時間、加熱反応を行った。

反応終了後、再び熱濾過にて固体部を採取し、110℃のデカン及びヘキサンを用いて洗浄した。この洗浄を、洗浄液中にチタン化合物が検出されなくなるまで行い、固体成分を得た。

(2) 重合方法

- 30 実施例 1 7 と同様に行った。結果を表 3-2 に示す。

実施例 28

(1) 予備重合

窒素置換した内容積 1 リットルの攪拌器付三つ口フラスコに実施例 16 で用いた固体触媒成分 48 g を投入する。

- 5 さらに脱水処理したヘプタン 400 ml を加えた。10℃に冷却し、トリエチルアルミニウム 2.7 ml とジシクロペンチルジメトキシシラン 2.0 ml を加えた。これにプロピレンガスを常温で流通させ 4 時間反応させた。その後、脱水ヘプタンを用いて固体成分を充分洗浄し、予備重合量 40% の予備重合触媒を得た。

10 (2) 重合

実施例 16 と同様に行った。結果を表 3-2 に示す。

比較例 5

- 15 固体触媒成分調製時に用いる電子供与体を *n*-ブチルマロン酸ジエチルからジイソブチルマロン酸ジエチルに変えこと、及び二段目のエチレン-プロピレンのモル比を 5.0 : 5.0 にしたこと以外は実施例 17 と同様に行った。結果を表 3-2 に示す。

比較例 6

- 20 固体触媒成分調製時に用いる電子供与体を *n*-ブチルマロン酸ジエチルからジイソブチルマロン酸ジエチルに変えたこと、及び二段目のエチレン-プロピレンのモル比を 5.0 : 5.0 にしたこと以外は実施例 27 と同様に行った。結果を表 3-2 に示す。

表 3 - 2

固体触媒成分	電子供与体	実施例24	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28	比較例5	比較例6
		com. E	com. E	com. A	com. A	com. A	com. D	com. D
	反応温度	125	125	125	110	125	125	110
	洗浄温度	125	125	125	110	125	125	110
一段目	重合時間	60	60	60	60	60	60	60
	重合温度	70	70	70	70	70	70	70
	水素圧	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48
	全圧	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
	触媒	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
	TEA	4	4	4	4	4	4	4
	ケイ素化合物	DCP	DCP	CHB	DCP	DCP	DCP	DCP
	ケイ素化合物	1	1	1	1	1	1	1
二段目	重合時間	20	40	20	40	20	40	40
	重合温度	70	70	70	70	70	70	70
	C2 : C3	4.7 : 5.3	4.7 : 5.3	4.7 : 5.3	4.7 : 5.3	4.7 : 5.3	5.0 : 5.0	5.0 : 5.0
	全圧	1	1	1	1	1	1	1
重合結果	MFR	16.0	15.3	17.0	16.0	16.1	25.4	24.7
	[η]	1.51	1.50	1.42	1.45	1.51	1.18	1.19
	Mw/Mn	4.35	4.25	4.27	4.48	4.46	4.24	4.28
	非晶部	17.6	20.6	17.5	20.9	17.7	20.5	21.0
	エチレン含有量	41.8	42.0	40.0	41.5	40.7	40.5	41.2
	曲げ弾性率	1300	1070	1300	1090	1350	980	990
	常温Izod	7.3	14.7	7.2	14.4	7.4	6.7	6.5
	低温Izod	4.4	6.3	4.2	6.5	4.3	5.7	5.8

com. A ブチルマロン酸ジエチル
 com. D ジイソブチルマロン酸ジエチル
 com. E シクロブチル-1, 1-ジカルボン酸ジブチルエステル
 DCP ジシクロペンチルジメトキシシラン
 CHB シクロヘキシルイソブチルジメトキシシラン
 TEA トリエチルアルミニウム

産業上の利用可能性

本発明によれば、重合活性が高く、立体規則性及びパウダー形態に優れたオレフィン重合体を得られるオレフィン重合用触媒及びオレフィン重合体の製造方法を提供できる。

- 5 本発明によれば、新規なプロピレン-エチレン共重合用触媒及びプロピレン-エチレン共重合体の製造方法を提供できる。

本発明によれば、エチレンの含有量が高く低分子量非晶成分が少ないプロピレン-エチレンランダム共重合体を提供できる。

- 10 本発明によれば、剛性、耐衝撃性等の物性バランスの優れたプロピレン-エチレンブロック共重合体を提供できる。

請求の範囲

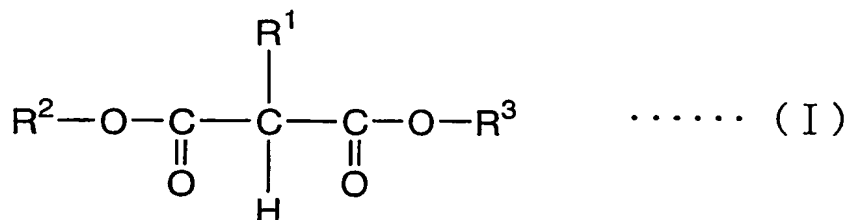
1. 下記化合物 (i), (ii), (iv) 又は下記化合物 (i), (ii), (iii), (iv) を反応させて得られるオレフィン重合用固体触媒成分。

5 (i) ハロゲン含有チタン化合物

(ii) 金属マグネシウム、アルコール、及び前記金属マグネシウム 1 モルに対して 0.0001 グラム原子以上のハロゲン原子を含むハロゲン及び／又はハロゲン含有化合物を反応させて得られるアルコキシ基含有マグネシウム化合物

(iii) ハロゲン含有ケイ素化合物

10 (iv) 下記一般式 (I) で表される電子供与性化合物



[一般式 (I) 中、R¹ は炭素数 1 以上の直鎖状又は分岐状のアルキル基であり、R² 及び R³ は、相互に独立であり、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状又は分岐状のアルキル基である。]

15 2. 前記化合物 (ii) のハロゲンが、ヨウ素である請求の範囲第 1 項に記載のオレフィン重合用固体触媒成分。

3. 前記化合物 (ii) のハロゲン含有化合物が、塩化マグネシウムである請求の範囲第 1 項に記載のオレフィン重合用固体触媒成分。

4. 前記ハロゲン含有ケイ素化合物 (iii) が、四塩化ケイ素である請求の範囲第 1 項に記載のオレフィン重合用固体触媒成分。

5. 前記電子供与性化合物 (iv) が、n-ブチルマロン酸ジエチルである請求の範囲第 1 項に記載のオレフィン重合用固体触媒成分。

6. 前記化合物 (i), (ii), (iv) を反応させるとき、前記ハロゲン含有チタン化合物 (i) 及び前記アルコキシ基含有マグネシウム化合物 (ii) を接触させた後、前記電子供与性化合物 (iv) を接触させる請求の範囲第 1 項に記載のオレフィン重合用固体触媒成分。

7. 下記成分 [A], [B] 又は下記成分 [A], [B], [C] を含むオレフ

イン重合用触媒。

[A] 請求の範囲第1項に記載の固体触媒成分

[B] 有機アルミニウム化合物

[C] 電子供与性化合物

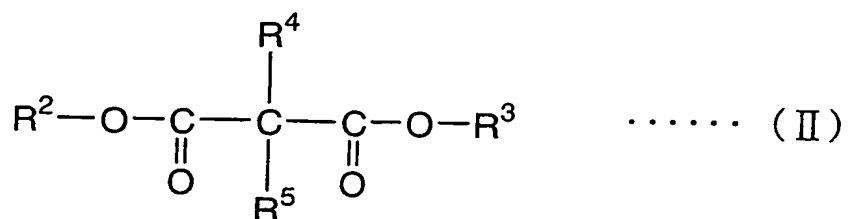
- 5 8. 請求の範囲第7項に記載の触媒を用いてオレフィンを重合するオレフィン重合体の製造方法。

9. 下記化合物 (a), (b), (c) 又は下記化合物 (a), (b), (c), (d) を反応させて得られるプロピレン-エチレン共重合用固体触媒成分。

(a) マグネシウム化合物

- 10 (b) チタン化合物

(c) 一般式 (II) で表される電子供与体



- 15 [一般式 (II) 中、 R^4 は炭素数 1~20 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、 R^5 は H 又は炭素数 1~2 のアルキル基であり、 R^4 及び R^5 は互いに結合して環を形成してもよく、 R^2 及び R^3 は、同一又は異なってもよく、炭素数 1~20 の直鎖状又は分岐状のアルキル基である。]

(d) ケイ素化合物

- 10 前記固体触媒成分が、前記化合物 (b) の存在下で、前記化合物 (a) 及び (c)、又は前記化合物 (a), (c) 及び (d) を、120~150℃で
20 接触させた後、100~150℃にて不活性溶媒により洗浄して得られる固体触媒成分である請求の範囲第9項に記載のプロピレン-エチレン共重合用固体触媒成分。

- 11 前記マグネシウム化合物 (a) が、金属マグネシウム、アルコール、及び
25 前記金属マグネシウム1モルに対して0.0001グラム原子以上のハロゲン及び/又はハロゲン含有化合物を反応させて得られるアルコキシ基含有マグネシウム化合物である請求の範囲第9項に記載のプロピレン-エチレン共重合用固体触媒成分。

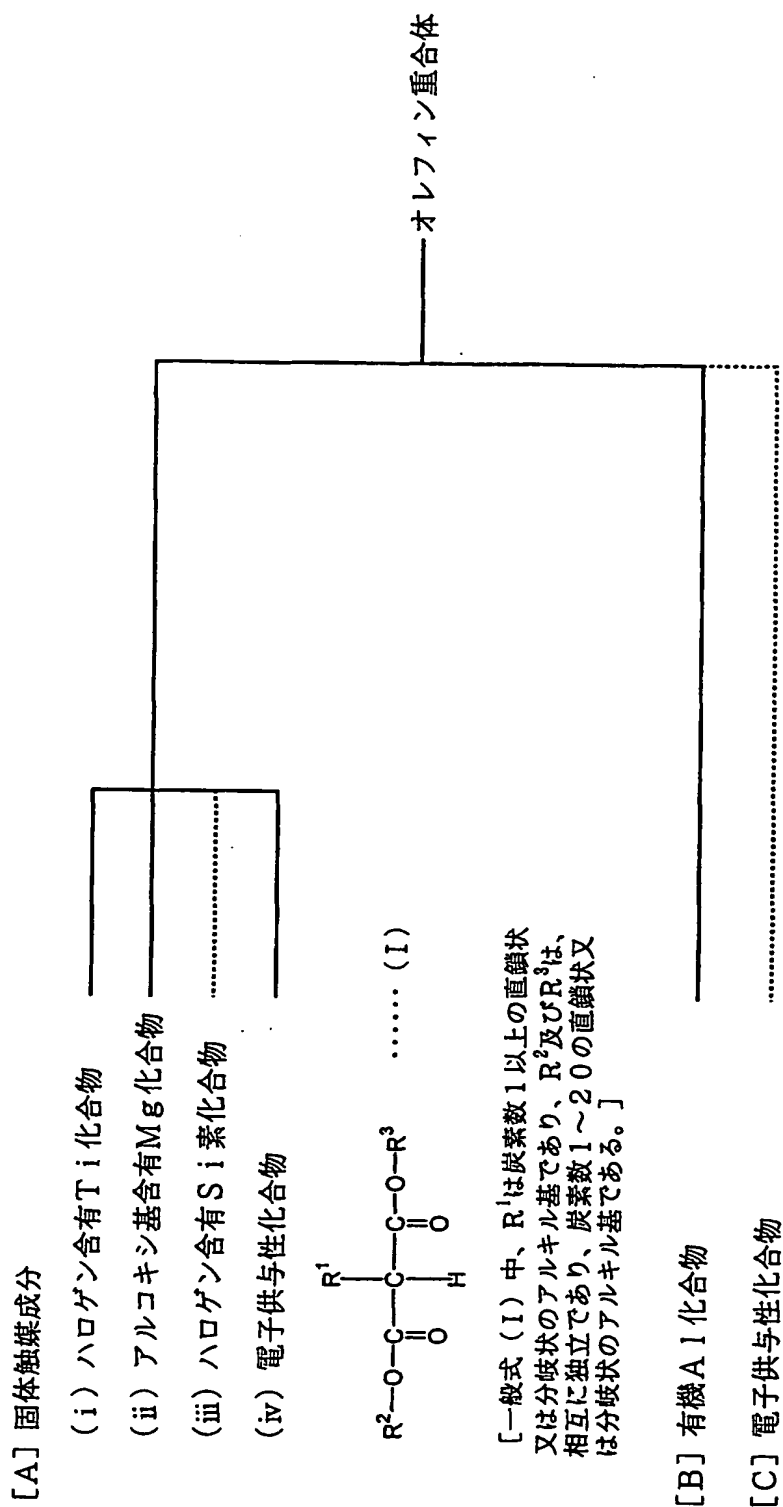
- 1 2. 前記一般式(Ⅱ)において、 R^4 は炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、 R^5 はH又は炭素数1～2のアルキル基である請求の範囲第9項に記載のプロピレンーエチレン共重合用固体触媒成分。
- 1 3. 前記電子供与性化合物(c)が、*n*-ブチルマロン酸ジエチルである請求の範囲第9項に記載のプロピレンーエチレンランダム用固体触媒成分。
- 5 1 4. 前記電子供与性化合物(c)が、シクロブタン-1, 1-ジカルボン酸ジブチルエステルである請求の範囲第9項に記載のプロピレンーエチレン共重合用固体触媒成分。
- 1 5. 下記成分[A]、[B]又は下記成分[A]、[B]、[C]を含むプロ
- 10 ピレンーエチレン共重合用触媒。
- [A] 請求の範囲第9項に記載の固体触媒成分
- [B] 有機アルミニウム化合物
- [C] 電子供与性化合物
- 1 6. 前記触媒が、前記成分[A]、[B]、[C]の存在下 α -オレフィン
- 15 類を接触させて得られる、予備重合量0.1～100重量%である予備重合触媒である請求の範囲第9項に記載のプロピレンーエチレン共重合用触媒。
- 1 7. 請求の範囲第16項に記載の触媒を用いてプロピレンとエチレンをランダム共重合するプロピレンーエチレンランダム共重合体の製造方法
- 1 8. 請求の範囲第17項に記載の製造方法により得られるプロピレンーエチレンランダム共重合体。
- 20 1 9. エチレン含有量が0.1重量%以上4重量%以下で、0℃可溶成分量が1.0重量%以下である請求の範囲第18項に記載のプロピレンーエチレンランダム共重合体。
- 2 0. エチレン含有量が4重量%より多く5重量%以下で、0℃可溶成分量が
- 25 1.0重量%より多く2.0重量%以下である請求の範囲第18項に記載のプロピレンーエチレンランダム共重合体。
- 2 1. プロピレンを重合させてポリプロピレン成分を形成する工程と、
エチレンとプロピレンとを重合させてエチレン/プロピレン共重合体成分を形成する工程を含み、
- 30 前記ポリプロピレン成分形成工程と前記エチレン/プロピレン共重合体成分形

成工程の少なくともいずれか1つの工程において、請求の範囲第15項に記載の触媒を用いるプロピレン-エチレンブロック共重合体の製造方法。

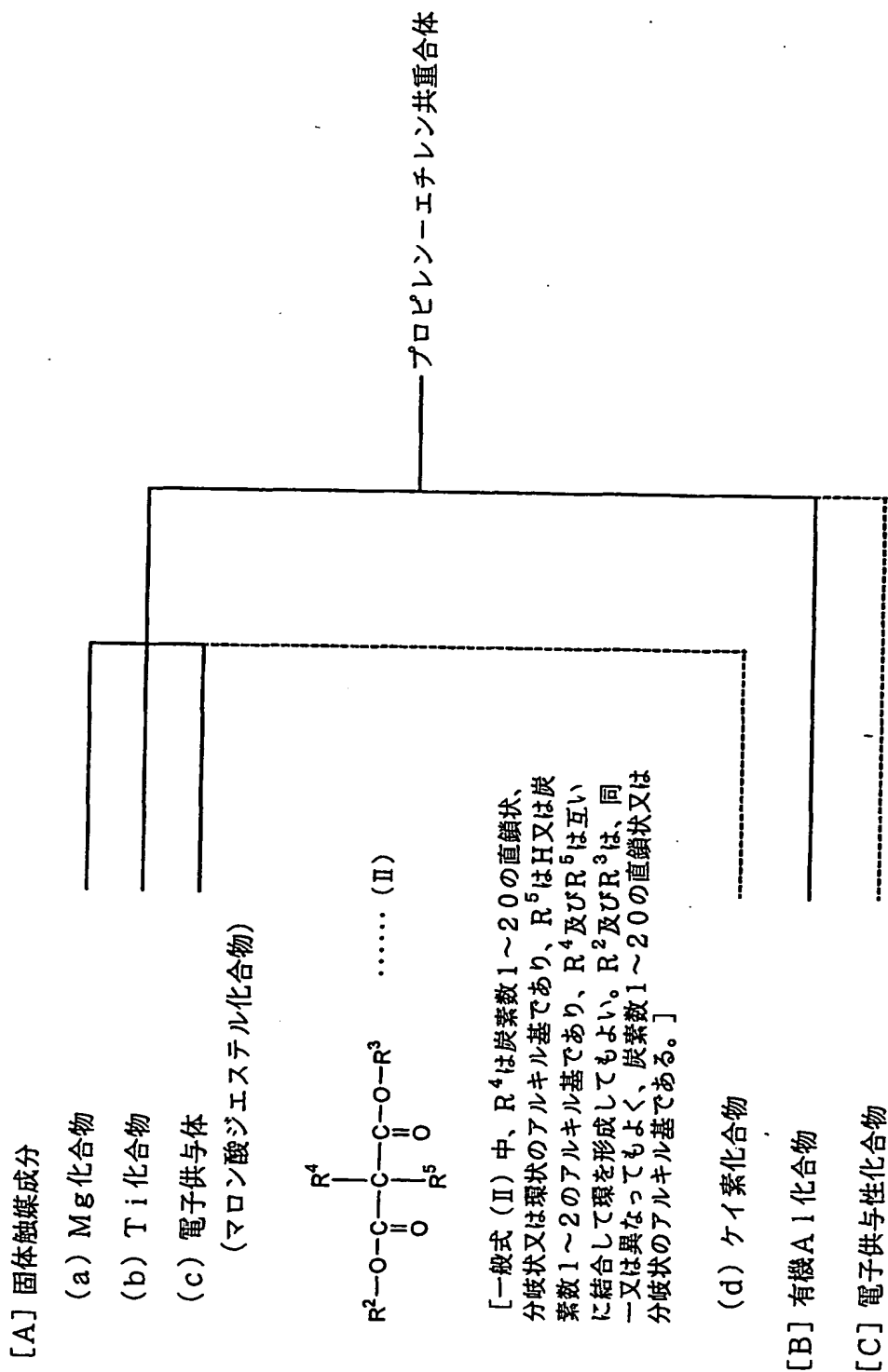
22. 請求の範囲第21項に記載の製造方法により得られるプロピレン-エチレンブロック共重合体。

- 5 23. MFRが10～20 g/10分である請求の範囲第22項に記載のプロピレン-エチレンブロック共重合体。

第1図



第2図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/00524

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08F4/658, C08F10/00, C08F297/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08F4/60-4/70

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 58-83016 A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 18 May, 1983 (18.05.83), Claims; page 5, upper right column, line 15 & EP 86300 A1 & KR 8602050 B1 & US 4547552 A	9, 10, 12, 13, 15-23
X	JP 63-27517 A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 05 February, 1988 (05.02.88), Claims; page 4, lower left column, lines 4 to 5 & CN 1034371 A & EP 276323 A1 & KR 9201355 B1 & US 5055528 A & WO 88/005999 A1	9, 10, 12, 13, 15-23

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
06 March, 2003 (06.03.03)

Date of mailing of the international search report
18 March, 2003 (18.03.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/00524

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 11-322871 A (Mitsui Chemicals, Ltd.), 26 November, 1999 (26.11.99), Claims; page 4, right column, lines 42 to 43 (Family: none)	9,10,14-23
A	WO 91/09887 A1 (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 11 July, 1991 (11.07.91), Claims & EP 461268 A1 & JP 4-130107 A & KR 9707238 B1 & TW 198727 A	1-23
A	WO 92/22592 A1 (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 23 December, 1992 (23.12.92), Claims & EP 544006 A1 & JP 4-368391 A & JP 4-370104 A & KR 139218 B1	1-23
A	JP 6-122716 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 06 May, 1994 (06.05.94), Claims; Par. Nos. [0010] to [0017] (Family: none)	1-23

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/00524

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:

because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:

because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:

because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

This application has the following two groups of inventions.

1) Claims 1 to 8.

2) Claims 9 to 23.

The matter common to the above groups 1) and 2) resides in being a solid catalyst component for polymerizing olefins which is obtained by reacting magnesium, titanium and an alkyl-substituted malonic acid diester. However, such a solid catalyst component is not novel because of having been reported in, for example, JP 58-83016 A.

Such being the case, this common matter is not considered as a "special technical feature" and thus no technical relevancy can be found out between the groups 1) and 2) in the meaning as specified in PCT Rule 13.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹, C08F 4/658, C08F 10/00, C08F 297/08

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹, C08F 4/60-4/70

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 58-83016 A (三井石油化学工業株式会社) 1983. 05. 18, 特許 請求の範囲、5頁右上欄15行 &EP 86300 A1 &KR 8602050 B1 &US 4547552 A	9, 10, 12, 13, 15-23
X	JP 63-27517 A (三井石油化学工業株式会社) 1988. 02. 05, 特許 請求の範囲、4頁左下欄4-5行 &CN 1034371 A &EP 276323 A1 &KR 9201355 B1 &US 5055528 A &WO 88/005999 A1	9, 10, 12, 13, 15-23

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06. 03. 03

国際調査報告の発送日

18.03.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小出 直也

4 J

9640

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 11-322871 A (三菱化学株式会社), 1999. 11. 26, 特許請求の 範囲, 4頁右欄42-43行 (ファミリーなし)	9, 10, 14-23
A	WO 91/09887 A1 (出光石油化学株式会社), 1991. 07. 11, 請求の 範囲 &EP 461268 A1 &JP 4-130107 A &KR 9707238 B1 &TW 198727 A	1-23
A	WO 92/22592 A1 (出光石油化学株式会社), 1992. 12. 23, 請求の 範囲 &EP 544006 A1 &JP 4-368391 A &JP 4-370104 A &KR 139218 B1	1-23
A	JP 6-122716 A (出光石油化学株式会社), 1994. 05. 06, 特許請 求の範囲、【0010】 - 【0017】 (ファミリーなし)	1-23

第I欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第II欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

この出願には次の二発明が含まれている。

- 1) 請求の範囲1～8
- 2) 請求の範囲9～23

1), 2) に共通する事項は、マグネシウム、チタン、アルキル置換マロン酸ジエステル系化合物を反応させて得られるオレフィン重合用固体触媒成分であるが、この固体触媒成分は例えば JP 58-83016 A に記載されるように新規な事項ではない。

したがって、この共通点は「特別な技術的特徴」に該当せず、1), 2) の発明の間にPCT規則13の意味における技術的な関連を見出すことはできない。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。